

09 DEC 2003

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 24 DEC 2003

WIPO

PCT

EP 03 / 12013

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 50 614.0

**Anmeldetag:** 30. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Bifunktionelle Phenyliso(thio)cyanate, Verfahren  
und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

**IPC:** C 07 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. November 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**

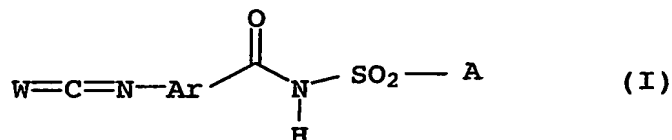
Im Auftrag

Siedl

Bifunktionelle Phenyliso(thio)cyanate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bifunktio-  
neller Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel I mit einer  
Acylsulfonamid-Gruppe,

10



15

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

W Sauerstoff oder Schwefel,

Ar Phenyl, das durch folgende Gruppen ein- oder mehrfach substi-  
tuiert sein kann: Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,  
Cyano oder C(S)NH<sub>2</sub>,

20

A ein von einem primären oder sekundären Amin abgeleiteter Rest  
oder NH<sub>2</sub>,

25

durch Umsetzung von Anilinen oder deren Hydrochloriden mit Phos-  
genderivaten. Die Erfindung betrifft auch bifunktionelle Phenyl-  
iso(thio)cyanate.

30

Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamide sind potentielle Vor-  
stufen für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln mit Tri-  
azol-3,5-dion-4-ylgruppe, Pyrimidin-2,6-dion-1-ylgruppe oder  
1,3,5-Triazin-2,4,6-trion-1-ylgruppe oder deren S-Analoga wie sie  
z. B. in der WO 01/83459 beschrieben sind. Aufgrund ihrer Reakti-  
onsfähigkeit sollte sich die Iso(thio)cyanato-Struktureinheit  
leicht in andere Gruppen wie (Thio)Harnstoff- oder Urethangruppen  
überführen lassen. Ihre Herstellung wurde jedoch aus im nachfol-  
genden genannten Gründen für nicht möglich erachtet.

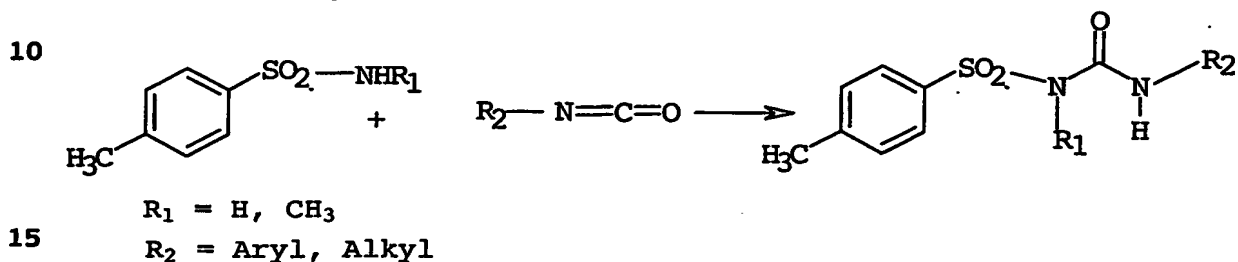
35

Grundsätzlich kann man Phenyliso(thio)cyanate durch Umsetzung von  
primären aromatischen Aminen mit Phosgen beziehungsweise mit  
40 Thiophosgen herstellen (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der or-  
ganischen Chemie, 4. Auflage, Bd. IX, S. 869, 875-877 und Bd.  
VIII, S. 120-124). Weitere allgemeine Verfahren sind beispiels-  
weise aus EP 70389, EP 75267 und EP 409 025 bekannt.

## 2

Allen beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, dass die eingesetzten Phenyliso(thio)cyanate keine Acylsulfonamidgruppe tragen. Es ist nämlich bekannt, dass eine Iso(thio)cyanatogruppe mit einer Sulfonamid-Gruppe unter Bildung von Sulfonylharnstoffen reagiert.

- 5 So beschreiben beispielsweise J. Cervello und T. Sastre in Synthesis 1990, 221-222, die Umsetzung eines Sulfonamides mit Iso-cyanaten gemäß der folgenden Reaktionsfolge:



- Aus der US 4,309,209 ist bekannt, dass Phenylisocyanate mit Chlormethan-(N-methyl)sulfonamid (= ClCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>) unter Bildung eines 1,2,4-Thiadiazolidin-1,1,3-trions reagiert. P. Schwenkkraus und H.-H. Otto beschreiben in Arch. Pharm (Weinheim) 326, 437 - 441 (1993) die Umsetzung von 3-Halogenalkyl-β-sultamen mit Phenylisocyanat unter Bildung von Carbamoylverbindungen.

- 25 Aus der DE 3433391 ist die Umsetzung von Saccharin mit Acylisocyanaten zu N-acylierten Saccharin-Derivaten bekannt.

- B. A. Arbuzov, N. N. Zobova und N. R. Fedotava beschreiben in JZV Akad Nauk SSSR, Ser Khim 1990, 2874 (engl. Übersetzung: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Sciences, Bd. 39, (1990) S. 2610) die N- und O-Acylierung von Saccharin durch Umsetzung mit einem Trifluoracetylisocyanat.

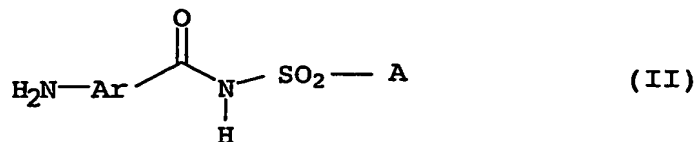
- Vor diesem Hintergrund wurde daher sowohl die Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten, die im gleichen Molekül noch eine reaktive Acylsulfonamidfunktion tragen, als auch deren Isolierung - ohne intermolekulare Folgereaktionen - für nicht möglich gehalten. Ein Fachmann musste annehmen, dass Sulfonamide aufgrund ihres aciden Protons mit Phenyliso(thio)cyanaten zu Sulfonylharnstoff-Derivaten reagieren. Bislang wurde daher kein Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten, die als weitere funktionelle Gruppe eine Acylsulfonamidgruppe tragen, beschrieben.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Iso(thio)cyanatoben- zoylsulfamidsäureamide der Formel I bereit zu stellen.

## 3

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, bei dem man ein Aminobenzoylsulfamid-säureamid der allgemeinen Formel II,

5



10

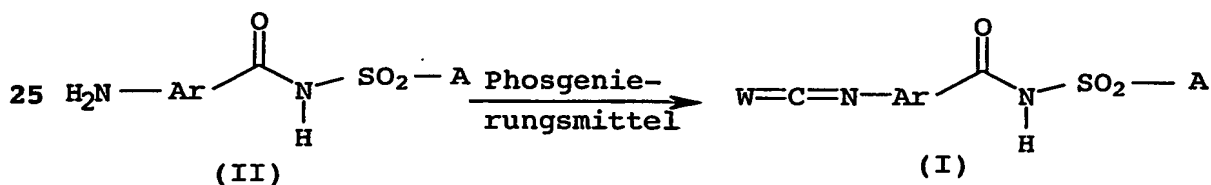
worin die Variablen Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, mit Phosgen, Diphosgen bzw. Thiophosgen umgesetzt.

15

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel II oder deren HCl-Addukt mit Phosgen, Thiophosgen oder Diphosgen umsetzt (siehe Schema 1). In Schema 1 haben die Variablen Ar, A und W die zuvor genannten Bedeutungen.

20

Schema 1:



- 30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Ausbeute erhältlichen Phenyliso(thio)cyanate I sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere von 3-(Triazolindion) substituierten Phenylsulfamoylcarboxamiden. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die
- 35 Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von 3-Heterocycl-yl substituierten Phenylsulfamoylcarboxamiden ausgehend von Phenyliso(thio)cyanaten I. Die erfindungsgemäßen Verbindungen I sind wider Erwarten stabile, auch im technischen Maßstab gut herstellbare Verbindungen. Die Erfindung betrifft daher auch die Phenyl-
- 40 iso(thio)cyanate der allgemeinen Formel I. Die Stabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen I ist insofern überraschend, da der Fachmann eine intermolekulare Reaktion zwischen der Iso(thio)cyanato-Struktureinheit und der Sulfamid-Gruppierung erwartet hätte.
- 45 Die bei der Definition der Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$  und  $\text{R}^d$  oder als Reste an Phenyl, Naphthyl oder heterocyclischen Ringen genannten organischen Molekülteile

## 4

stellen - wie die Bedeutung Halogen - Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar, wobei der Ausdruck  $C_n-C_m$  die mögliche Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekülteil angibt. Sämtliche Kohlenstoffketten, also alle Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylteile können geradkettig oder verzweigt sein. Soweit nicht anders angegeben, tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis sechs gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

10

Ferner stehen beispielsweise:

15

20

25

30 -

35

40

45

-  $C_1-C_4$ -Alkyl für: z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl;

-  $C_1-C_{10}$ -Alkyl: ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, z. B.  $C_1-C_4$ -Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z. B. n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, n-Nonyl, n-Decyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylhexyl, 1-Methylheptyl, 1-Methyloctyl, 1-Methylnonyl;

-  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl: ein einfach ungesättigter olefinischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, z. B. Ethenyl, Prop-2-en-1-yl (= Allyl), Prop-1-en-1-yl, But-1-en-4-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, 1-Penten-3-yl, 1-Penten-4-yl, 2-Penten-4-yl, 1-Methylbut-2-en-1-yl, 2-Methylbut-2-en-1-yl, 3-Methylbut-2-en-1-yl, 1-Methylbut-3-en-1-yl, 2-Methylbut-3-en-1-yl, 3-Methylbut-3-en-1-yl, 1,1-Dimethylprop-2-en-1-yl, 1,2-Dimethylprop-2-en-1-yl, 1-Ethylprop-2-en-1-yl, 1-Ethylprop-1-en-2-yl, n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, Hex-3-en-1-yl, Hex-4-en-1-yl, Hex-5-en-1-yl, 1-Methylpent-1-en-1-yl, 2-Methylpent-1-en-1-yl, 3-Methylpent-1-en-1-yl, 4-Methylpent-1-en-1-yl, 1-Methylpent-2-en-1-yl, 2-Methylpent-2-en-1-yl, 3-Methylpent-2-en-1-yl, 4-Methylpent-2-en-1-yl, 1-Methylpent-3-en-1-yl, 2-Methylpent-3-en-1-yl, 3-Methylpent-3-en-1-yl,

## 5

- 4-Methyl-pent-3-en-1-yl, 1-Methyl-pent-4-en-1-yl,  
2-Methyl-pent-4-en-1-yl, 3-Methyl-pent-4-en-1-yl,  
4-Methyl-pent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl,  
1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl,  
5 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,  
1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl,  
2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl,  
3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethylbut-2-en-1-yl,  
1-Ethylbut-3-en-1-yl, 2-Ethylbut-2-en-1-yl, 2-Ethyl-  
10 but-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethylprop-2-en-1-yl,  
1-Ethyl-1-methylprop-2-en-1-yl,  
1-Ethyl-2-methylprop-2-en-1-yl, Hept-2-en-1-yl,  
Oct-2-en-1-yl, Non-2-en-1-yl, Dec-2-en-1-yl;
- 15 - C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkynyl: ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen und einer Dreifachbindung, z. B. Ethynyl, Prop-2-in-1-yl (= Propargyl), Prop-1-in-1-yl, But-1-in-1-yl, But-1-in-3-yl, But-1-in-4-yl, But-2-in-1-yl, Pent-1-in-1-yl, Pent-1-in-3-yl, Pent-1-in-4-yl,  
20 Pent-1-in-5-yl, Pent-2-in-1-yl, Pent-2-in-4-yl,  
Pent-2-in-5-yl, 3-Methylbut-1-in-3-yl, 3-Methylbut-1-in-4-yl,  
Hex-1-in-3-yl, Hex-1-in-4-yl, Hex-1-in-5-yl, Hex-1-in-6-yl,  
Hex-2-in-1-yl, Hex-2-in-4-yl, Hex-2-in-5-yl, Hex-2-in-6-yl,  
Hex-3-in-1-yl, Hex-3-in-2-yl, 3-Methylpent-1-in-3-yl, 3-Methylpent-1-in-4-yl, 3-Methylpent-1-in-5-yl, 4-Methylpent-2-in-4-yl, 4-Methylpent-2-in-5-yl, Hept-2-in-1-yl,  
25 Oct-2-in-1-yl, Non-2-in-1-yl, Dec-2-in-1-yl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl für: einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, wie vorstehend  
30 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z. B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-difluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl,  
35 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl,  
2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl,  
2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl,  
Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl,  
2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl,  
40 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl,  
3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl,  
2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl,  
1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl,  
1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl,  
45 4-Brombutyl oder Nonafluorbutyl;

## 6

- C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkyl: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl wie vorstehend genannt, worin 1 bis 6 Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorzugsweise durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind, z. B.: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, wie vorstehend genannt, sowie 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, oder 6-Iodhexyl;
- C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkenyl: C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl wie vorstehend genannt, worin 1 bis 6 Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorzugsweise durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind: z. B. 2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlorallyl, 2,3,3-Trichlorallyl, 2,3-Dichlorbut-2-en-1-yl, 2-Bromallyl, 3-Bromallyl, 2,3-Dibromallyl, 3,3-Dibromallyl, 2,3,3-Tribromallyl oder 2,3-Dibrombut-2-en-1-yl;
- C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkinyl: C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkinyl wie vorstehend genannt, worin 1 bis 6 Wasserstoffatome durch Halogenatome, vorzugsweise durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind: z. B. 1,1-Difluorprop-2-in-1-yl, 1,1-Difluorbut-2-in-1-yl, 4-Fluorbut-2-in-1-yl, 4-Chlorbut-2-in-1-yl, 5-Fluorpent-3-in-1-yl oder 6-Fluorhex-4-in-1-yl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Cyanoalkyl: durch eine CN-Gruppe substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, z. B. Cyanomethyl, 1-Cyanoethyl, 2-Cyanoethyl, 1-Cyanopropyl, 2-Cyanopropyl, 3-Cyanopropyl, 1-Cyanoprop-2-yl, 2-Cyanoprop-2-yl, 1-Cyanobutyl, 2-Cyanobutyl, 3-Cyanobutyl, 4-Cyanobutyl, 1-Cyanobut-2-yl, 2-Cyanobut-2-yl, 1-Cyanobut-3-yl, 2-Cyanobut-3-yl, 1-Cyano-2-methylprop-3-yl, 2-Cyano-2-methylprop-3-yl, 3-Cyano-2-methylprop-3-yl, 3-Cyano-2,2-dimethylpropyl, 6-Cyanohept-1-yl, 7-Cyanohept-1-yl, 8-Cyano-oct-1-yl, 9-Cyano-non-1-yl, 10-Cyano-dec-1-yl;
- C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl: für einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 10 C-Atomen: z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl;
- C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl: für einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 10 C-Atomen und einer Doppelbindung: z. B. Cyclopropen-1-yl, Cyclobuten-1-yl, Cyclopenten-1-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohepten-1-yl, Cycloocten-1-yl, Cyclononen-1-yl, Cyclodecen-1-yl, Cyclopent-2-en-1-yl, Cyclohex-2-en-1-yl, Cyclohept-2-en-1-yl, Cyclooct-2-en-1-yl, Cyclonon-2-en-1-yl, Cyclodec-2-en-1-yl, Cyclohex-3-en-1-yl, Cyclohept-3-en-1-yl, Cyclooct-3-en-1-yl, Cyclooct-4-en-1-yl,

## 7

Cyclonon-3-en-1-yl, Cyclonon-4-en-1-yl, Cyclodec-4-en-1-yl  
oder Cyclodec-3-en-1-yl;

- 5 - C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl: für einen über eine Carbonylgruppe gebundenen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z. B. für Acetyl, Propionyl, Butyryl oder Isobutyryl;
- 10 - (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino)carbonyl: z. B. Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, 1-Methylethylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, 1-Methylpropylaminocarbonyl, 2-Methylpropylaminocarbonyl oder 1,1-Dimethylethylaminocarbonyl;
- 15 - Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-aminocarbonyl: z. B. N,N-Dimethylaminocarbonyl, N,N-Diethylaminocarbonyl, N,N-Di-(1-methylethyl)aminocarbonyl, N,N-Dipropylaminocarbonyl, N,N-Dibutylaminocarbonyl, N,N-Di-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl, N,N-Di-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl, 20 N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl, N-Ethyl-N-methylaminocarbonyl, N-Methyl-N-propylaminocarbonyl, N-Methyl-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl, N-Butyl-N-methylaminocarbonyl, 25 N-Methyl-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylaminocarbonyl, N-Ethyl-N-propylaminocarbonyl, N-Ethyl-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl, 30 N-Butyl-N-ethylaminocarbonyl, N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl, N-(1-Methylethyl)-N-propylaminocarbonyl, 35 N-Butyl-N-propylaminocarbonyl, N-(1-Methylpropyl)-N-propylaminocarbonyl, N-(2-Methylpropyl)-N-propylaminocarbonyl, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylaminocarbonyl, N-Butyl-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl, 40 N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)-aminocarbonyl, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl, 45 N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl,



## 8

N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)-aminocarbonyl oder  
N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)-aminocarbonyl;

- 5     - C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy: für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Al-  
kylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy,  
1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder  
1,1-Dimethylethoxy;
- 10    - C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl: für einen über eine Carbonylgruppe ge-  
bundenen Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, z. B.  
Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl,  
1-Methylethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl,  
1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl oder  
1,1-Dimethylethoxycarbonyl;
- 15    - C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfanyl: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-S-): für ei-  
nen über ein Schwefelatom gebundenen Alkylrest mit 1 bis 4  
C-Atomen, z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio,  
1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio,  
20    2-Methylpropylthio oder 1,1-Dimethylethylthio;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-S(=O)-): z.B. für Methylsul-  
finyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl,  
Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl  
25    oder 1,1-Dimethylethylsulfinyl;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-S(=O)<sub>2</sub>-): z. B. für  
Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl,  
1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl,  
30    2-Methylpropylsulfonyl oder 1,1-Dimethylethylsulfonyl;
- 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl: ein heterocyclischer Rest,  
der 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Ringglieder aufweist, wobei 1, 2  
oder 3 der Ringglieder Heteroatome sind, die ausgewählt sind  
35    unter Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und einer Gruppe NR<sup>6</sup>  
(worin R<sup>6</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder  
C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl steht). Außerdem kann der Heterocyclus gegeb-  
enfalls ein oder zwei Carbonylgruppen oder Thiocarbonylgrup-  
pen als Ringglieder aufweisen. Der Heterocyclus kann aroma-  
40    tisch (Heteroaryl) oder teilweise oder vollständig gesättigt  
sein.

Beispiele für gesättigte Heterocyclen sind:

- 45    Oxiran-1-yl, Aziridin-1-yl, Oxetan-2-yl, Oxetan-3-yl, Thie-  
tan-2-yl, Thietan-3-yl, Azetidin-1-yl, Azetidin-2-yl, Azeti-  
din-3-yl, Tetrahydrofuran-2-yl, Tetrahydrofuran-3-yl, Tetra-  
hydrothiophen-2-yl, Tetrahydrothiophen-3-yl, Pyrrolidin-1-yl,

## 9

Pyrrolidin-2-yl, Pyrrolidin-3-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-5-yl, 1,3-Oxazolidin-2-yl, 1,3-Oxazolidin-3-yl, 1,3-Oxazolidin-4-yl, 1,3-Oxazolidin-5-yl, 1,2-Oxazolidin-2-yl, 1,2-Oxazolidin-3-yl, 1,2-Oxazolidin-4-yl, 1,2-Oxazolidin-5-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, Pyrrolidin-1-yl, Pyrrolidin-2-yl, Pyrrolidin-5-yl, Tetrahydropyrazol-1-yl, Tetrahydropyrazol-3-yl, Tetrahydropyrazol-4-yl, Tetrahydropyran-2-yl, Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Piperidin-1-yl, Piperidin-2-yl, Piperidin-3-yl, Piperidin-4-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Oxathian-4-yl, 1,3-Oxathian-5-yl, 1,3-Oxathian-6-yl, 1,4-Oxathian-2-yl, 1,4-Oxathian-3-yl, Morpholin-2-yl, Morpholin-3-yl, Morpholin-4-yl, Hexahydropyridazin-1-yl, Hexahydropyridazin-3-yl, Hexahydropyridazin-4-yl, Hexahydropyrimidin-1-yl, Hexahydropyrimidin-2-yl, Hexahydropyrimidin-4-yl, Hexahydropyrimidin-5-yl, Piperazin-1-yl, Piperazin-2-yl, Piperazin-3-yl, Hexahydro-1,3,5-triazin-1-yl, Hexahydro-1,3,5-triazin-2-yl, Oxepan-2-yl, Oxepan-3-yl, Oxepan-4-yl, Thiepan-2-yl, Thiepan-3-yl, Thiepan-4-yl, 1,3-Dioxepan-2-yl, 1,3-Dioxepan-4-yl, 1,3-Dioxepan-5-yl, 1,3-Dioxepan-6-yl, 1,3-Dithiepan-2-yl, 1,3-Dithiepan-4-yl, 1,3-Dithiepan-5-yl, 1,3-Dithiepan-2-yl, 1,4-Dioxepan-2-yl, 1,4-Dioxepan-7-yl, Hexahydroazepin-1-yl, Hexahydroazepin-2-yl, Hexahydroazepin-3-yl, Hexahydroazepin-4-yl, Hexahydro-1,3-diazepin-1-yl, Hexahydro-1,3-diazepin-2-yl, Hexahydro-1,3-diazepin-4-yl, Hexahydro-1,4-diazepin-1-yl und Hexahydro-1,4-diazepin-2-yl;

Beispiele für ungesättigte Heterocyclen sind:

Dihydrofuran-2-yl, 1,2-Oxazolin-3-yl, 1,2-Oxazolin-5-yl, 1,3-Oxazolin-2-yl;

35

Beispiele für aromatisches Heterocyclen sind die 5- und 6-gliedrigen aromatischen, heterocyclischen Reste, z.B. Furyl wie 2-Furyl und 3-Furyl, Thienyl wie 2-Thienyl und 3-Thienyl, Pyrrolyl wie 2-Pyrrolyl und 3-Pyrrolyl, Isoxazolyl wie 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl und 5-Isoxazolyl, Isothiazolyl wie 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl und 5-Isothiazolyl, Pyrazolyl wie 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl und 5-Pyrazolyl, Oxazolyl wie 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl und 5-Oxazolyl, Thiazolyl wie 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl und 5-Thiazolyl, Imidazolyl wie 2-Imidazolyl und 4-Imidazolyl, Oxadiazolyl wie 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl und 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, Thiadiazolyl wie 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl

45

## 10

und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, Triazolyl wie 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,2,4-Triazol-4-yl, Pyridinyl wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl und 4-Pyridinyl, Pyridazinyl wie 3-Pyridazinyl und 4-Pyridazinyl, Pyrimidinyl wie 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl und 5-Pyrimidinyl, des weiteren 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, insbesondere Pyridyl, Furanyl und Thienyl.

Der von einem primären oder sekundären Amin abgeleitete Rest A steht in der Regel für eine Gruppe der Formel  $-N^1R^2$ ,

worin die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  die folgenden Bedeutungen aufweisen:

$R^1$  und  $R^2$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -

Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkynyl, die unsubstituiert oder durch einen der folgenden Reste substituiert sein können:  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, CN,  $NO_2$ , Formyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Dialkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein, zwei oder drei unter O, S, N und einer Gruppe  $NR^6$  (worin  $R^6$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkynyl steht) ausgewählten Heteroatomen, Phenyl, das seinerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyloxycarbonyl, Trifluormethylsulfonyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_3$ -Dialkylamino, Formyl, Nitro oder Cyano, aufweisen kann,

$C_1$ - $C_{10}$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Halogenalkenyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Halogenalkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe  $NR^6$  (worin  $R^6$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkynyl steht), Phenyl oder Naphthyl, wobei  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl, Phenyl oder Naphthyl, ihrerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyloxycarbonyl, Trifluormethylsulfonyl, Formyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_3$ -Dialkylamino, Phenoxy, Nitro oder Cyano, aufweisen können, oder

$R^1$  und  $R^2$  bilden gemeinsam einen gesättigten oder teilweise ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der seinerseits durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy und/oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, substituiert sein kann, ein oder zwei Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen und/oder ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe  $NR^6$

## 11

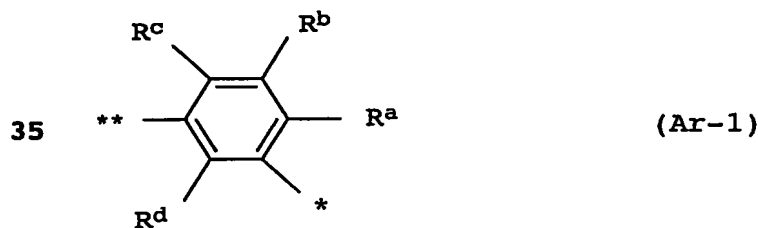
(worin  $R^6$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweist), als Ringglieder aufweisen kann.

Bevorzugte Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, Phenyl, das seinerseits gegebenenfalls durch Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiert ist, Furyl, Thienyl, 1,3-Dioxolanyl substituiert ist. Bevorzugt sind weiterhin  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl, Nitro oder  $C_1$ - $C_3$ -Dialkylamino substituiert ist, Naphthyl oder Pyridyl. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden  $R^1$  und  $R^2$  zusammen einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus, der ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter N, einer Gruppe  $NR^6$  (worin  $R^6$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) und O, als Ringglied enthalten kann, und/oder durch ein, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, substituiert sein kann.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht einer der Reste  $R^1$  oder  $R^2$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl und der andere Rest  $R^1$  oder  $R^2$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cyclohexyl oder Phenyl.

Die Gruppe Ar steht insbesondere für eine Gruppe der allgemeinen Formel Ar-1

30



40

worin

$R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, Cyano oder  $C(S)NH_2$  stehen;

45 \* die Verknüpfung von Ar mit der  $C(O)$ -Gruppe kennzeichnet und

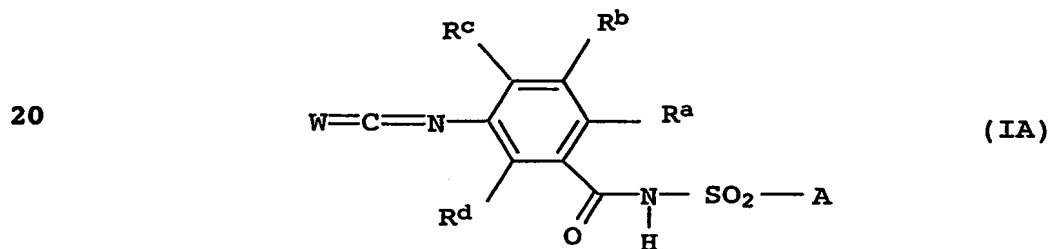
## 12

\*\* die Verknüpfung von Ar mit dem Stickstoffatom der Amino-, Nitro- beziehungsweise Iso(thio)cyanato-Gruppe kennzeichnet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Variablen  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  und  $R^d$  die folgenden Bedeutungen, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination auf:

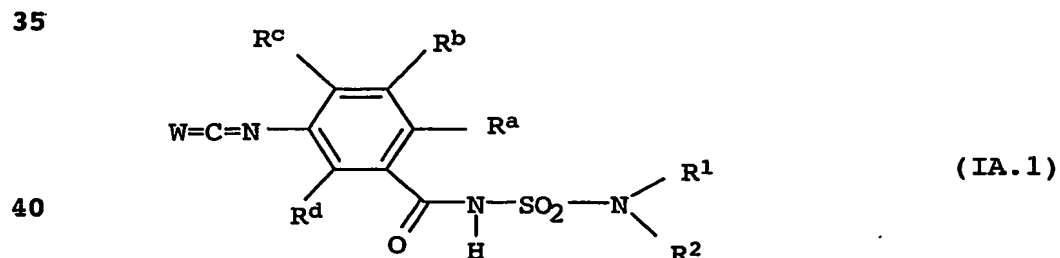
- $R^a$  Halogen oder Cyano, insbesondere Fluor, Chlor oder Cyano;  
 $R^b$  Wasserstoff;  
10  $R^c$  Halogen oder Wasserstoff, insbesondere Fluor, Chlor oder Wasserstoff;  
 $R^d$  Wasserstoff.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung besonders die Herstellung der Verbindungen IA,



worin die Variablen  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ , A und W die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

30 Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung der Verbindungen IA.1, worin A für  $NR^1R^2$  steht. Diese Verbindungen werden im Folgenden als Verbindungen IA.1 bezeichnet.



Die Umsetzung von Verbindung I mit Phosgen, Thiophosgen oder Diphosgen, im Folgenden auch als Phosgenierungsmittel bezeichnet, erfolgt üblicherweise in einem inerten organischen Lösungsmittel. Als Lösungsmittel verwendet man für diese Umsetzungen - je nach Temperaturbereich - Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclo-

## 13

pentan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, Ether wie 1,4-Dioxan, Anisol, Glykolether wie Dimethylglykolether, Diethylglykolether, Diethylenglykoldimethylether, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat, Methylisobutytrat, Isobutylacetat, Carbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol, Tetraalkylharnstoffe wie Tetraethylharnstoff, Tetrabutylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethylpropylenharnstoff, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Isobutyronitril oder auch Gemische einzelner Lösungsmittel.

Bei Verwendung von Phosgen wird man vorzugsweise ein Lösungsmittel einsetzen, das weitgehend von protischen Verunreinigungen wie Wasser und Alkoholen befreit ist. Bei der Herstellung der Isothiocyanate kann man jedoch auch in Anlehnung an Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. IX, S. 875, die Umsetzung von II mit Thiophosgen in einem Zweiphasensystem aus Wasser und einem damit nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder auch in Wasser durchführen.

In der Regel wird man die Verbindung II in einem Reaktionsgefäß, vorzugsweise als Lösung oder Suspension in einem der vorgenannten Lösungsmittel vorlegen und dann das Phosgenierungsmittel zugeben. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe des Phosgenierungsmittels unter Rühren. Die Zugabe erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 10 bis 60 Minuten. Das Phosgenierungsmittel kann als solches oder als Lösung in einem der vorgenannten Lösungsmittel zugegeben werden. Im Falle des Phosgens wird man dieses in der Regel in die Lösung beziehungsweise in die Suspension einleiten.

Die Reaktionstemperatur wird in der Regel 180 °C, vorzugsweise 120 °C und insbesondere 100 °C nicht überschreiten und wird in der Regel wenigstens 40 °C und vorzugsweise wenigstens 50 °C betragen. Häufig wird man so vorgehen, dass man zumindest die Hauptmenge des Phosgenierungsmittels bei einer niedrigen Temperatur, z. B. im Bereich von 0 bis 40 °C, insbesondere 10 bis 40 °C und speziell 20 bis 30 °C zugibt und während oder nach beendeter Zugabe auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 180 °C, insbesondere 50 bis 120 °C und speziell 70 bis 100 °C erwärmt bis der Umsatz vollständig ist.

In der Regel setzt man 0,9 bis 2, vorzugsweise 0,95 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,98 bis 1,09 Moläquivalente Phosgenierungsmittel pro Mol der Verbindung II ein.

## 14

- Gegebenenfalls führt man die Umsetzung von II in Gegenwart einer Base durch. Als Basen kommen beispielsweise basische anorganische Verbindungen in Betracht, z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxide, -hydrogencarbonate oder -carbonate. Man kann die Reaktion jedoch
- 5 auch in Gegenwart einer organischen Base, beispielsweise eines tertiären Amins wie Triethylamin, Tri-n-propylamin, N-Ethyldiisopropylamin, Pyridin,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Picolin, 2,4-, 2,6-Lutidin, N-Methylpyrrolidin, Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Chinolin oder Acridin durchführen. Die Base (berechnet als Basen-
- 10 äquivalent) kann substöchiometrisch, überstöchiometrisch oder äquimolar, bezogen auf die Verbindung II, eingesetzt werden. Pro Mol der Verbindung II setzt man im allgemeinen 0,01 bis 6 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 3 Mol Base ein.
- 15 In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man die Umsetzung in Gegenwart von Chlorwasserstoff durch. Die Menge an Chlorwasserstoff beträgt dann üblicherweise 0,9 bis 5,0 mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 mol und insbesondere 1,0 bis 1,2 mol Chlorwasserstoff pro Mol der Verbindung II. Hierbei wird
- 20 man in der Regel so vorgehen, dass man zunächst in eine Lösung oder Suspension die Verbindung II in einem der vorgenannten Lösungsmittel die vorgenannte Menge an gasförmigen Chlorwasserstoff einleitet oder eine Lösung von Chlorwasserstoff in einem Lösungsmittel zugibt, dann das Phosgenierungsmittel in der zuvor be-
- 25 schriebenen Weise zugibt und die Reaktion dann in der oben beschriebenen Weise fortführt. Das Einleiten von Chlorwasserstoff erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 10 °C und 60 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C.
- 30 Sofern man das Verfahren in Gegenwart von Chlorwasserstoff durchführt, kann Aktivkohle als Katalysator verwendet werden. Zweckmäßigerweise beträgt die Menge an Aktivkohle 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindung II.
- 35 Die Reaktion kann drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. In der Regel wird man die Umsetzung der Verbindung II mit einem Phosgenierungsmittel unter Ausschluss von Wasser durchführen. Gegebenenfalls kann es von
- 40 Vorteil sein, die Umsetzung unter einer Schutzgasatmosphäre durchzuführen.
- Die Aufarbeitung zur Gewinnung des Zielproduktes kann nach den hierfür üblichen Verfahren erfolgen. Bei Verwendung von Phosgen
- 45 als Phosgenierungsmittel wird man in der Regel zunächst unumgesetztes Phosgen entfernen, beispielsweise indem man einen Stickstoffstrom in das Reaktionsgemisch einleitet. Anschließend wird

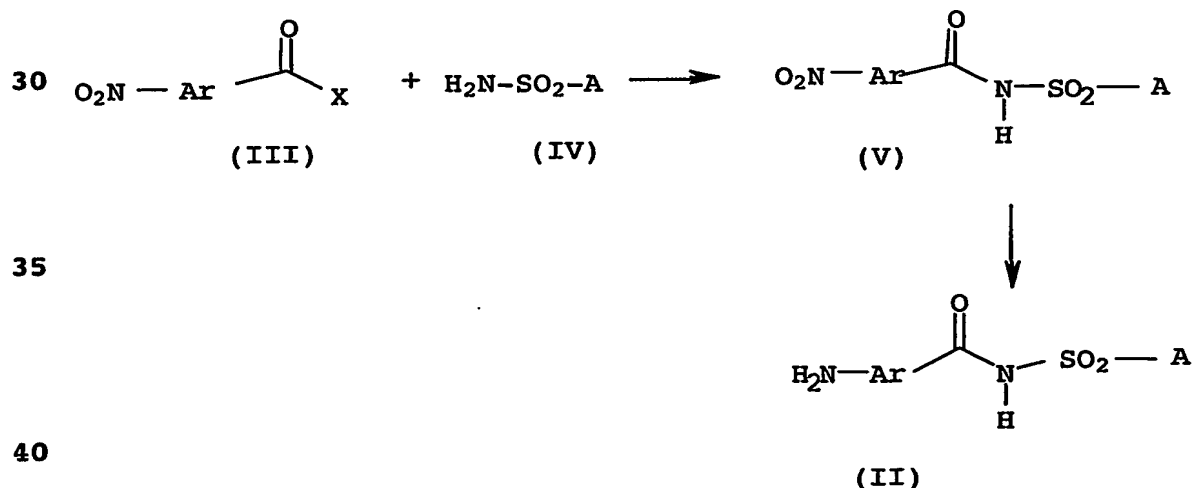
## 15

man das Lösungsmittel nach üblichen Verfahren, beispielsweise destillativ, entfernen. Zur weiteren Reinigung kann man übliche Verfahren wie Kristallisation, Chromatographie, beispielsweise an Kieselgel, anwenden. Gegebenenfalls kann man den Rückstand auch  
 5 durch Verrühren mit einem Lösungsmittel, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Pentan, Ether wie Diethylether usw. und Gemischen davon reinigen.

- 10 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Edukte benötigten Verbindungen der Formel II sind ebenfalls neu und als interessante Vorstufen für das erfindungsgemäße Verfahren von Bedeutung. In der Formel II stehen die Variablen Ar und A vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der  
 15 Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen I als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel II können in Analogie zu bekannten Verfahren zur Herstellung von Anilinen gewonnen werden. Die Anilinverbindungen der Formel II kann man beispielsweise gemäß  
 20 Schema 2 herstellen, indem man zunächst eine Aroylverbindung der Formel III mit einem Sulfamidsäureamid IV im Sinne einer Kondensationsreaktion zu einem N-Aroylsulfamidsäureamid der allgemeinen Formel V umsetzt und anschließend das erhaltene N-Aroyl-  
 25 sulfamidsäureamid V zur Verbindung II reduziert.

Schema 2:



In Schema 2 haben die Variablen A und Ar die vorgenannten Bedeutungen, insbesondere die als bevorzugt angegebenen Bedeutungen. X  
 45 steht für Halogen, vorzugsweise Chlor, Hydroxy oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe. Die Kondensation von Aroylverbindungen der allgemeinen Formel III mit Sulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel IV



## 16

zu den entsprechenden Benzoylsulfamiden der allgemeinen Formel V erfolgt in Anlehnung an bekannte Verfahren, beispielsweise wie in der WO 01/83459, S. 31-35, in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 21 910.0 beschrieben, auf deren Offenbarung hiermit Bezug genommen wird.

Im Folgenden wird der erste Reaktionsschritt näher erläutert:

Sofern X in Formel III für Hydroxy steht, aktiviert man vorzugsweise zunächst die Carbonsäure III, indem man sie mit einem Kupplungsmittel umsetzt. Anschließend setzt man die aktivierte Carbonsäure III in der Regel ohne vorherige Isolierung mit dem Sulfamidsäureamid IV um. Als Kupplungsmittel kommen beispielsweise N,N'-Carbonyldiimidazol oder Carbodiimide wie Dicyclohexylcarbodiimid in Betracht. Diese werden in der Regel wenigstens in äquimolarer Menge und bis zu einem vierfachen Überschuss, bezogen auf die Carbonsäure III, eingesetzt. Gegebenenfalls erwärmt man das erhaltene Reaktionsgemisch aus Carbonsäure III und Kupplungsmittel und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Üblicherweise führt man die Umsetzung in einem Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel kommen z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Ether z. B. Dialkylether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether oder cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Carbonsäureamide wie Dimethylformamid, N-Methylactame wie N-Methylpyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, aromatische Amine wie Pyridin oder Gemische hiervon in Betracht. Anschließend versetzt man mit dem Sulfamidsäureamid IV. In der Regel löst man das Sulfamid IV in dem Lösungsmittel, das auch zur Aktivierung der Carbonsäure verwendet wurde.

Sofern X in Formel III für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy steht, kann man zunächst die Ester nach bekannten Verfahren durch Hydrolyse im sauren Milieu unter Verwendung von starken Mineralsäuren wie konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure oder organischen Säuren wie Eisessig oder Gemischen davon in die entsprechenden Carbonsäuren III überführen. Alternativ lassen sich Ester auch im alkalischen Milieu unter Verwendung von Basen wie Alkalihydroxid, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Gegenwart von Wasser hydrolysieren.

Anschließend kann man die Carbonsäuren III (X = OH) in der oben beschriebenen Weise umsetzen oder mit einem Chlorierungsagens wie Thionylchlorid oder Phosgen zunächst in die Säurechloride (X = Cl) überführen und diese in der nachfolgend beschriebenen Weise mit IV umsetzen. Die Darstellung der Säurechloride erfolgt in An-

lehnung an bekannte Verfahren, beispielsweise wie in der EP 1 176 133 und WO 01/087872 beschrieben.

Man kann jedoch auch direkt den Carbonsäureester der Formel III, 5 worin X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy steht, mit einem Sulfamidsäureamid IV oder dessen Metallsalz im Sinne einer Amidierungsreaktion unter Abspaltung des Esterrestes umsetzen. Die Umsetzung wird man in Anlehnung an die in Houben-Weyl, 4. Auflage, Bd. VIII, S. 658 - 659 beschriebene Arbeitsweise durchführen.

10

Sofern X in Formel III für Halogen steht, wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Aroylverbindung III, vorzugsweise verdünnt in einem inerten Lösungsmittel, zu dem Sulfamidsäureamid der Formel IV, vorzugsweise ebenfalls verdünnt in einem inerten 15 Lösungsmittel, gibt. Selbstverständlich kann man auch die Aroylverbindung III vorlegen und hierzu das Sulfamidsäureamid IV geben.

Die molaren Verhältnisse, in denen die Ausgangsverbindungen III 20 und IV miteinander umgesetzt werden, betragen im Allgemeinen 0,9 bis 1,2, vorzugsweise 0,95 bis 1,1, besonders bevorzugt 0,98 bis 1,04 für das Verhältnis von Aroylverbindung III zu Sulfamidsäureamid IV.

25 Üblicherweise führt man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von -30 bis 100 °C, vorzugsweise -10 bis 80 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C durch.

Vorteilhaft arbeitet man im ersten Reaktionsschritt unter neutralen Bedingungen. Sofern bei der Reaktion ein saures Reaktionsprodukt, z. B. Halogenwasserstoff (wenn X in Formel III für Halogen steht) entsteht, so entfernt man diesen durch Zugabe einer basischen Verbindung. Zu den geeigneten basischen Verbindungen zählen anorganische und organische Basen. Geeignete anorganische 35 basische Verbindungen sind z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxide bzw. -hydrogencarbonate oder -carbonate. Man kann die Reaktion jedoch auch in Gegenwart einer organischen Base, z. B. Triethylamin, Tri-n-propylamin, N-Ethyldiisopropylamin, Pyridin, α-, β-, γ-Picolin, 2,4-, 2,6-Lutidin, N-Methylpyrrolidin, Dimethylanilin, 40 N,N-Dimethylcyclohexylamin, Chinolin oder Acridin durchführen. In der Regel setzt man die Base im Überschuss, bezogen auf die Verbindung III, ein. Die molare Menge an Base beträgt 1,0 bis 2 Mol, vorzugsweise 1,02 bis 1,3 Mol Base (berechnet als Basenäquivalent) pro Mol der Verbindung III. Gegebenenfalls enthält das Reaktionsgemisch Pyridin oder eine Pyridinverbindung, beispielsweise 45 ein 4-Dialkylaminopyridin wie 4-Dimethylaminopyridin als

## 18

Katalysator. Der Zusatz an Katalysator beträgt etwa 0,1 - 10 %, bezogen auf die Verbindung III.

Die Umsetzung der Aroylverbindungen III mit den Verbindungen der Formel IV wird vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Als Lösungsmittel verwendet man für diese Umsetzungen - je nach Temperaturbereich - Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, Ether wie 1,4-Dioxan, Anisol, Glykolether wie Dimethylglykolether, Diethylglykolether, Diethylenglykoldimethylether, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat, Methylisobutyrat, Isobutylacetat, Carbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol, Tetraalkylharnstoffe wie Tetraethylharnstoff, Tetrabutylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethylpropylenharnstoff, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Tetramethylensulfon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Isobutyronitril; Wasser oder auch Gemische einzelner Lösungsmittel.

Ferner kann man die Reaktion auch in einem wässrigen Zweiphasensystem durchführen, vorzugsweise in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen. Für die Zweiphasen-Reaktion sind die in der EP-A 556737 beschriebenen Reaktionsbedingungen geeignet.

Als Phasentransferkatalysatoren können quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze verwendet werden. An geeigneten Verbindungen seien folgende genannt: Tetraalkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-ammoniumchloride, -bromide oder -fluoride, N-Benzyltrialkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-ammoniumchloride, -bromide oder -fluoride, Tetraalkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-phosphoniumchloride oder -bromide, Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -bromid, (Phenyl)<sub>o</sub>(alkyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>))<sub>p</sub>-phosphoniumchloride oder -bromide, wobei o = 1 bis 3, p = 3 bis 1 und o + p = 4 ist. Besonders bevorzugt sind Tetraethylammoniumchlorid und N-Benzyltriethylammoniumchlorid. Die Menge an Phasentransferkatalysator beträgt im Allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsverbindung IV.

Vorteilhaft gibt man die Aroylverbindung III innerhalb eines Zeitraums von 0,25 bis 2 Stunden zu einer Mischung des Sulfamid-säureamids IV und gegebenenfalls der Base in einem der vorgenannten Lösungsmittel und rührt zur Vervollständigung der Reaktion

## 19

noch 0,5 bis 16 Stunden, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden nach. Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen 0 °C und 60 °C.

Bei Verwendung eines wässrigen Zweiphasensystems kann man in beliebiger Reihenfolge die Ausgangsstoffe III und IV zu einer Mischung des Phasentransferkatalysators in den beiden Phasen unter Rühren zugeben und dann im genannten Temperaturbereich unter Zugabe von Base die Umsetzung zu Ende bringen.

- 10 Die Reaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, drucklos oder unter Druck durchgeführt werden.

Zur Aufarbeitung extrahiert man die organische Phase mit verdünnter Mineralsäure wie Salzsäure, trocknet die organische Phase und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Gegebenenfalls kann man den Rückstand auch durch Verrühren mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Xylol oder Toluol oder aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Pentan, Hexan oder Cyclohexan, Ether wie Diethylether usw. und Gemischen davon, Absaugen und Trocknen noch weiter reinigen.

Im Folgenden wird der 2. Reaktionsschritt, die Reduktion der Nitroverbindung V zu der Verbindung II, näher erläutert.

25

- Die Reduktion der Verbindung V zur Verbindung II gelingt beispielsweise mit naszierendem Wasserstoff. Hierzu setzt man die Nitroverbindung mit einer Säure in Gegenwart eines unedlen Metalls um. Unedle Metalle sind naturgemäß solche, die von einer Brönstedsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst werden. Derartige Metalle weisen in der Regel ein Normalpotential  $< 0$  V und insbesondere kleiner gleich  $-0,1$  V, z. B. im Bereich von  $-0,1$  bis  $-1,0$  V (in saurer wässriger Lösung bei 15 °C und 1 bar) auf. Beispiele für geeignete Metalle sind Zn, Fe und Sn, insbesondere Fe.
- Als Säuren kommen für diesen Zweck sowohl anorganische Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, oder Mischungen aus anorganischer Säure und einem der vorgenannten Lösungsmittel, beispielsweise gasförmige HCl in einem Ether oder einem Alkohol oder in einer Mischung davon, oder organische Carbonsäuren, zweckmäßig Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, in Betracht.

Die Reaktionsbedingungen entsprechen im Wesentlichen den für die Reduktion aliphatischer oder aromatischer Nitrogruppen zu aliphatischen oder aromatischen Aminogruppen mit naszierendem Wasserstoff angewendeten Reaktionsbedingungen (siehe beispielsweise H.

## 20

Koopman, Rec. Trav. 80 (1961), 1075; siehe auch N. Kornblum, L. Fischbein, J. Am. Chem. Soc. 77, (1955) 6266).

Je nach Art des Metalls und Säure liegt die Reaktionstemperatur  
5 in der Regel im Bereich von  $-20$  bis  $+120^{\circ}\text{C}$ , wobei man bei Verwendung von Alkansäuren wie Essigsäure vorzugsweise Temperaturen im Bereich von  $50$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  anwendet. Die Reaktionsdauer kann wenige Minuten bis mehrere Stunden, z. B. etwa  $20$  Minuten bis  $5$  Stunden, betragen. Vorzugsweise legt man die zu reduzierende Verbindung V  
10 im Reaktionsgefäß vor und gibt dann unter Durchmischen das jeweilige Metall, vorzugsweise in feinteiliger Form, insbesondere als Pulver zu der Reaktionsmischung. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe über einen Zeitraum von  $10$  Minuten bis  $2$  Stunden. Selbstverständlich kann man auch das Metall und die Säure vorlegen und die Verbindung V,  
15 gegebenfalls zusammen mit einem inerten Lösungsmittel, zugeben. Häufig lässt man das Reaktionsgemisch bei Reaktionstemperatur noch einen gewissen Zeitraum, z. B.  $10$  Minuten bis  $4$  Stunden nachreagieren.

20 Vorzugsweise führt man die Reduktion von V nach II mit Eisenpulver in verdünnter Säure durch. Geeignete Säuren sind Mineralsäuren wie Salzsäure oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure. Vorzugsweise verwendet man Essigsäure. Die Menge an Eisenpulver beträgt vorzugsweise  $2$  bis  $5$   
25 Mol, insbesondere  $2,5$  bis  $4$  Mol, pro Mol der Verbindung V. Die Menge an Säure ist in der Regel nicht kritisch. Zweckmäßigerweise verwendet man mindestens eine äquimolare Menge an Säure, bezogen auf die Nitroverbindung V, um die Ausgangsverbindung möglichst vollständig zu reduzieren. Die Reaktion kann kontinuierlich oder  
30 diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Reaktionstemperaturen liegen dann im Bereich von  $50$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $65$  bis  $75^{\circ}\text{C}$ . In einer Ausführungsform legt man beispielsweise das Eisenpulver in Essigsäure vor und gibt dann die Verbindung V in das Reaktionsgefäß. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe innerhalb  $20$  bis  $60$   
35 Minuten unter Durchmischen der Bestandteile, z. B. unter Rühren. Nach beendeter Zugabe lässt man noch  $0,5$  bis  $2$  Stunden, vorzugsweise etwa  $1$  Stunde bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Man kann jedoch auch das Eisenpulver unter Rühren zu der Mischung der Verbindung V in Eisessig geben und die Reaktion wie zuvor be-  
40 schrieben zu Ende führen.

Die Aufarbeitung zur Gewinnung des Zielproduktes kann nach den hierfür üblichen Verfahren erfolgen. In der Regel wird man zunächst das Lösungsmittel entfernen, beispielsweise durch Destillation.  
45 Zur weiteren Reinigung kann man übliche Verfahren wie Kristallisation, Chromatographie, beispielsweise an Kieselgel, Verühren mit einem Lösungsmittel, beispielsweise aromatische Koh-

## 21

lenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Pentan, Carbonsäureester wie Essigsäureethylester usw. und Gemische davon anwenden.

5

Als Reduktionsmittel kommen weiterhin auch Metallhydride und Halbmethylhydride wie Aluminiumhydrid und davon abgeleitete Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Borhydride wie Diboran und davon abgeleitete Boranate wie Natriumborhydrid oder Lithiumboranat in Betracht. Hierzu bringt man die Nitroverbindung V in einem inerten Lösungsmittel mit dem komplexen Metallhydrid bei 10 bis 65 °C, vorteilhaft 20 bis 50 °C in Kontakt. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit 2 bis 10 Stunden, vorteilhaft 3 bis 6 Stunden. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einem gegenüber dem Reduktionsmittel inerten organischen Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel kommen - in Abhängigkeit vom gewählten Reduktionsmittel - z. B. Alkohole beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol, Alkohole und deren Mischungen mit Wasser oder Ether wie Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Ethylenglykoldimethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran in Betracht.

In der Regel setzt man 0,5 bis 3, vorteilhaft 0,75 bis 2,5 mol Metallhydrid, Metallhalbhydrid, Borhydrid beziehungsweise Boranat pro mol Nitroverbindung V ein. Das Verfahren folgt der in Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 15. Auflage, S. 612-616 beschriebenen Verfahrensweise.

Ein weiteres geeignetes Reduktionsmittel für die Umwandlung der Verbindung V in die Verbindung II ist Wasserstoff in Gegenwart katalytischer Mengen an Übergangsmetallen oder Übergangsmetallverbindungen, insbesondere der 8. Nebengruppe. Bevorzugte Übergangsmetalle sind beispielsweise Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium oder Rhodium. Die Übergangsmetalle können als solche oder in getragener Form eingesetzt werden. Beispiele für Träger sind Aktivkohle, Aluminiumoxid, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Carbonate und dergleichen. Die Übergangsmetalle können auch in Form aktivierter Metalle wie Raney-Nickel eingesetzt werden. Die Übergangsmetalle können auch in Form von Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Übergangsmetallverbindungen sind z. B. Palladiumoxid und Platinoxid. Die Katalysatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 10,0 Mol-% (gerechnet als Metall), bezogen auf die zu reduzierende Verbindung V, eingesetzt. Man arbeitet entweder lösungsmittelfrei oder in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Geeignete Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel für die Reduktion sind je nach Löslichkeit des zu hydrierenden Substrates und dem gewählten Reduktionsmittel, z. B. Carbonsäuren wie Essig-

## 22

- säure, oder wässrige Lösungen organischer Säuren wie Essigsäure und Wasser, Carbonsäureester wie Essigsäureethylester, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol. Nach Abtrennen
- 5 des Katalysators kann die Reaktionslösung wie üblich auf das Produkt hin aufgearbeitet werden. Die Hydrierung kann bei Normalwasserstoffdruck oder unter erhöhtem Wasserstoffdruck, beispielsweise bei einem Wasserstoffdruck von 0,01 bis 50 bar, vorzugsweise 0,1 bis 40 bar, durchgeführt werden. Zur katalytischen Hy-
- 10 drierung aromatischer Nitroverbindungen siehe beispielsweise Rylander in "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967, 168-202; Furst et al. Chem. Rev. 1965, 65, 52; Tepko et al., J. Org. Chem. 1980, 45, 4992.
- 15 Bei chlorhaltigen Benzoylsulfamiden hydriert man je nach Empfindlichkeit des Substituenten bei 20 bis 170 °C, zweckmäßig 20 bis 140 °C, vorteilhaft 20 bis 80 °C. Bei reaktiven Halogensubstituenten empfiehlt es sich ferner in neutraler Lösung, eventuell bei nur leicht erhöhtem Druck mit geringen Mengen an Nickel-, Platin-
- 20 oder auch Rhodiumkatalysatoren zu hydrieren; geeignet sind auch Edelmetallsulfide wie Platinsulfid. Das Verfahren ist im Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Bd. IV/1C, S. 520-526 eingehend beschrieben.
- 25 Die Reduktion der Verbindung V zur Verbindung II kann auch mit Natriumsulfid, vorteilhaft in wässrig ammoniakalischer Lösung, in Gegenwart von Ammoniumchlorid gemäß dem in Org. Syn., Coll. Vol., 3, 82 (1955) beschriebenen Verfahren erfolgen. Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen 40 bis 90 °C, vorzugsweise
- 30 zwischen 60 bis 80 °C. Zweckmäßig setzt man 3 bis 4 Mol Natriumsulfid pro Mol Nitroverbindung V ein.
- Die in Schema 2 eingesetzten Aroylverbindungen III sind nach an sich im Stand der Technik bekannten Verfahren erhältlich oder
- 35 lassen sich in Anlehnung an bekannte Verfahren herstellen, beispielsweise gemäß US 6,251,829, EP 415 641, EP 908 457, EP 1176133 und WO 01/087872.
- Die Sulfamidsäureamide IV sind im Stand der Technik bekannt oder
- 40 lassen sich nach bekannten Verfahren, z. B. nach der deutschen Patentanmeldung DE 102 21 910.0 durch Umsetzung von Ammoniak mit Sulfamidsäurehalogeniden herstellen. Auf die Offenbarung dieser Schrift wird hiermit Bezug genommen.
- 45 Vorzugsweise stellt man die Sulfamidsäureamide IV nach dem in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 21 910.0 beschriebenen Verfahren her. Dieses Verfahren umfasst die folgenden

## 23

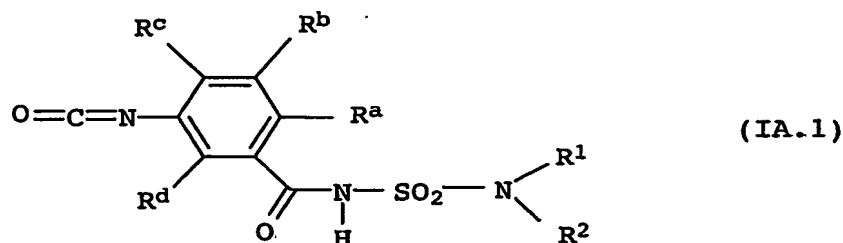
Schritte: (i) Umsetzung eines primären oder sekundären Amins mit wenigstens einer äquimolaren Menge  $\text{SO}_3$  oder einer  $\text{SO}_3$ -Quelle in Gegenwart von wenigstens äquimolaren Mengen eines tertiären Amins, jeweils bezogen auf das primäre oder sekundäre Amin, wobei  
5 man ein Amidosulfonsäureammoniumsalz erhält; (ii) Umsetzung des Amidosulfonsäureammoniumsalzes mit wenigstens einer stöchiometrischen Menge eines Phosphorhalogenids, wobei man ein Sulfamidsäurehalogenid erhält und (iii) Umsetzung des in Schritt ii) erhaltenen Sulfamidsäurehalogenids mit Ammoniak, wobei man das Sulfamidsäureamid V erhält.  
10

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt erstmalig die Herstellung von Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel I. Die Verbindungen I sind neu und ebenfalls Gegenstand  
15 der vorliegenden Erfindung.

Unter den Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel I sind solche der Formel IA bevorzugt, worin die Variablen  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$ ,  $\text{R}^d$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.  
20

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IA.1,

25



30

in denen die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$ ,  $\text{R}^d$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.

35

Unter den Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamiden der allgemeinen Formel IA.1 sind insbesondere solche bevorzugt, in denen die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^c$ ,  $\text{R}^d$  unabhängig voneinander, vorzugsweise jedoch in Kombination, die nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen:  
40

- $\text{R}^a$  Cyano oder Halogen, insbesondere Cyano, Fluor oder Chlor;
- $\text{R}^b$  Wasserstoff;
- $\text{R}^c$  Wasserstoff oder Halogen, insbesondere Wasserstoff, Fluor oder Chlor;
- $\text{R}^d$  Wasserstoff;

45



## 24

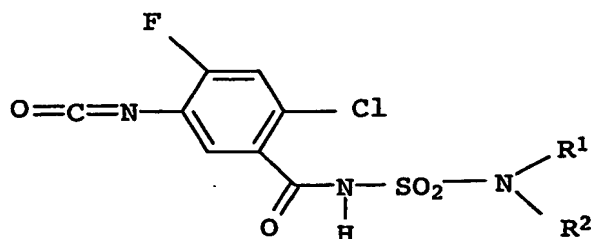
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Furyl, Thienyl, 1,3-Dioxolanyl, Phenyl, das seinerseits gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist, substituiert ist,

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Nitro oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Dialkylamino substituiert ist, Naphthyl oder Pyridyl oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bilden zusammen einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter N, einer Gruppe NR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) und O, als Ringglied enthalten kann, und/oder durch ein, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, substituiert sein kann.

Insbesondere steht einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl und der andere Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cyclohexyl oder Phenyl.

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-a ( $\equiv$  I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit R<sup>a</sup> = Cl und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-a.1 bis IA.1-a.495, in denen die Variablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.



(IA.1-a)

Tabelle 1:

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	1	H	CH <sub>3</sub>
	2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	3	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
	4	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
10	5	H	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
	6	H	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	7	H	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
	8	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
15	9	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	10	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	11	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	12	H	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20	13	H	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	14	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	15	H	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	16	H	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
25	17	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	18	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
	19	H	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
	20	H	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
30	21	H	CH <sub>2</sub> -C≡CH
	22	H	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
	23	H	Cyclopropyl
	24	H	CH <sub>2</sub> -Cyclopropyl
35	25	H	Cyclopentyl
	26	H	CH <sub>2</sub> -Cyclopentyl
	27	H	CH <sub>2</sub> -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	28	H	CH <sub>2</sub> -(2-Furyl)
40	29	H	CH <sub>2</sub> -(3-Furyl)
	30	H	CH <sub>2</sub> -(2-Thienyl)
	31	H	CH <sub>2</sub> -(3-Thienyl)
	32	H	Phenyl
45	33	H	2-Chlorphenyl
	34	H	3-Chlorphenyl
	35	H	4-Chlorphenyl
	36	H	2-Fluorphenyl
	37	H	3-Fluorphenyl
	38	H	4-Fluorphenyl

26

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	39	H	2-Methylphenyl
	40	H	3-Methylphenyl
	41	H	4-Methylphenyl
	42	H	2-Methoxyphenyl
	43	H	3-Methoxyphenyl
10	44	H	4-Methoxyphenyl
	45	H	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	46	H	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	47	H	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	48	H	2-Nitrophenyl
15	49	H	3-Nitrophenyl
	50	H	4-Nitrophenyl
	51	H	2-(Dimethylamino)phenyl
	52	H	3-(Dimethylamino)phenyl
	53	H	4-(Dimethylamino)phenyl
20	54	H	2-(Trifluormethyl)phenyl
	55	H	3-(Trifluormethyl)phenyl
	56	H	4-(Trifluormethyl)phenyl
	57	H	3-(Phenoxy)phenyl
	58	H	4-(Phenoxy)phenyl
25	59	H	2,4-Difluorphenyl
	60	H	2,4-Dichlorphenyl
	61	H	3,4-Difluorphenyl
	62	H	3,4-Dichlorphenyl
	63	H	3,5-Difluorphenyl
30	64	H	3,5-Dichlorphenyl
	65	H	2-Pyridyl
	66	H	3-Pyridyl
	67	H	4-Pyridyl
	68	H	$\alpha$ -Naphthyl
35	69	H	Benzyl
	70	H	2-Chlorbenzyl
	71	H	3-Chlorbenzyl
	72	H	4-Chlorbenzyl
	73	H	2-Methoxybenzyl
40	74	H	3-Methoxybenzyl
	75	H	4-Methoxybenzyl
	76	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	77	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

## 27

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	78	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
	79	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
5	80	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
	81	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	82	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
	83	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
10	84	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	85	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	86	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	87	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	88	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
15	89	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	90	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	92	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
20	93	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
	94	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
	95	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
	96	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
25	97	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
	98	CH <sub>3</sub>	Cyclopropyl
	99	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopropyl
	100	CH <sub>3</sub>	Cyclopentyl
30	101	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopentyl
	102	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	103	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Furyl)
	104	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Furyl)
	105	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Thienyl)
35	106	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Thienyl)
	107	CH <sub>3</sub>	Phenyl
	108	CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl
	109	CH <sub>3</sub>	3-Chlorphenyl
40	110	CH <sub>3</sub>	4-Chlorphenyl
	111	CH <sub>3</sub>	2-Fluorphenyl
	112	CH <sub>3</sub>	3-Fluorphenyl
	113	CH <sub>3</sub>	4-Fluorphenyl
45	114	CH <sub>3</sub>	2-Methylphenyl
	115	CH <sub>3</sub>	3-Methylphenyl
	116	CH <sub>3</sub>	4-Methylphenyl

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	117	CH <sub>3</sub>	2-Methoxyphenyl
	118	CH <sub>3</sub>	3-Methoxyphenyl
	119	CH <sub>3</sub>	4-Methoxyphenyl
	120	CH <sub>3</sub>	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	121	CH <sub>3</sub>	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
10	122	CH <sub>3</sub>	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	123	CH <sub>3</sub>	2-Nitrophenyl
	124	CH <sub>3</sub>	3-Nitrophenyl
	125	CH <sub>3</sub>	4-Nitrophenyl
	126	CH <sub>3</sub>	2-(Dimethylamino)phenyl
15	127	CH <sub>3</sub>	3-(Dimethylamino)phenyl
	128	CH <sub>3</sub>	4-(Dimethylamino)phenyl
	129	CH <sub>3</sub>	2-(Trifluormethyl)phenyl
	130	CH <sub>3</sub>	3-(Trifluormethyl)phenyl
	131	CH <sub>3</sub>	4-(Trifluormethyl)phenyl
20	132	CH <sub>3</sub>	3-(Phenoxy)phenyl
	133	CH <sub>3</sub>	4-(Phenoxy)phenyl
	134	CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl
	135	CH <sub>3</sub>	2,4-Dichlorphenyl
	136	CH <sub>3</sub>	3,4-Difluorphenyl
25	137	CH <sub>3</sub>	3,4-Dichlorphenyl
	138	CH <sub>3</sub>	3,5-Difluorphenyl
	139	CH <sub>3</sub>	3,5-Dichlorphenyl
	140	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl
	141	CH <sub>3</sub>	3-Pyridyl
30	142	CH <sub>3</sub>	4-Pyridyl
	143	CH <sub>3</sub>	α-Naphthyl
	144	CH <sub>3</sub>	Benzyl
	145	CH <sub>3</sub>	2-Chlorbenzyl
	146	CH <sub>3</sub>	3-Chlorbenzyl
35	147	CH <sub>3</sub>	4-Chlorbenzyl
	148	CH <sub>3</sub>	2-Methoxybenzyl
	149	CH <sub>3</sub>	3-Methoxybenzyl
	150	CH <sub>3</sub>	4-Methoxybenzyl
40	151	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	152	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
	153	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
	154	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
	155	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	156	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
	157	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
5	158	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	159	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	160	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	161	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	162	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	163	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	164	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	165	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	166	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
15	167	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
	168	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
	169	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
	170	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
20	171	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
	172	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopropyl
	173	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopropyl
	174	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopentyl
25	175	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopentyl
	176	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	177	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Furyl)
	178	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Furyl)
	179	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Thienyl)
30	180	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Thienyl)
	181	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl
	182	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorphenyl
	183	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorphenyl
35	184	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Chlorphenyl
	185	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Fluorphenyl
	186	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Fluorphenyl
	187	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Fluorphenyl
40	188	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methylphenyl
	189	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl
	190	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methylphenyl
	191	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methoxyphenyl
45	192	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methoxyphenyl
	193	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methoxyphenyl
	194	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Methoxycarbonyl)phenyl

30

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	195	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
	196	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	197	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Nitrophenyl
	198	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Nitrophenyl
	199	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Nitrophenyl
10	200	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Dimethylamino)phenyl
	201	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Dimethylamino)phenyl
	202	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Dimethylamino)phenyl
	203	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Trifluormethyl)phenyl
	204	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Trifluormethyl)phenyl
15	205	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Trifluormethyl)phenyl
	206	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Phenoxy)phenyl
	207	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Phenoxy)phenyl
	208	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl
	209	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Dichlorphenyl
20	210	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Difluorphenyl
	211	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Dichlorphenyl
	212	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Difluorphenyl
	213	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Dichlorphenyl
	214	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Pyridyl
25	215	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Pyridyl
	216	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Pyridyl
	217	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	α-Naphthyl
	218	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzyl
	219	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorbenzyl
30	220	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorbenzyl
	221	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Chlorbenzyl
	222	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methoxybenzyl
	223	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methoxybenzyl
	224	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methoxybenzyl
35	225	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	226	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
	227	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
	228	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
	229	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
40	230	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
	231	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
	232	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	233	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

## 31

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	234	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	235	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
5	236	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	237	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	238	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	239	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	240	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	241	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
	242	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
	243	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
	244	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
15	245	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
	246	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopropyl
	247	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopropyl
	248	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopentyl
20	249	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopentyl
	250	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	251	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Furyl)
	252	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Furyl)
25	253	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Thienyl)
	254	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Thienyl)
	255	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl
	256	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorphenyl
	257	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorphenyl
30	258	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Chlorphenyl
	259	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Fluorphenyl
	260	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Fluorphenyl
	261	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Fluorphenyl
35	262	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methylphenyl
	263	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl
	264	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methylphenyl
	265	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methoxyphenyl
40	266	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methoxyphenyl
	267	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methoxyphenyl
	268	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	269	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
45	270	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	271	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Nitrophenyl
	272	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Nitrophenyl



## 32

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	273	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Nitrophenyl
	274	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Dimethylamino)phenyl
5	275	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Dimethylamino)phenyl
	276	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Dimethylamino)phenyl
	277	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Trifluormethyl)phenyl
	278	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Trifluormethyl)phenyl
10	279	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Trifluormethyl)phenyl
	280	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Phenoxy)phenyl
	281	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Phenoxy)phenyl
	282	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl
	283	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Dichlorphenyl
15	284	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Difluorphenyl
	285	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Dichlorphenyl
	286	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Difluorphenyl
	287	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Dichlorphenyl
20	288	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Pyridyl
	289	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Pyridyl
	290	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Pyridyl
	291	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	α-Naphthyl
25	292	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzyl
	293	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorbenzyl
	294	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorbenzyl
	295	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Chlorbenzyl
30	296	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methoxybenzyl
	297	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methoxybenzyl
	298	CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methoxybenzyl
	299	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
	300	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
35	301	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
	302	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	303	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
	304	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
40	305	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	306	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	307	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	308	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
45	309	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	310	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	311	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
312	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
313	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
5 314	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
315	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
316	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
317	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
10 318	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopropyl
319	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopropyl
320	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopentyl
321	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopentyl
322	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-Dioxolan-2-yl)
15 323	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Furyl)
324	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Furyl)
325	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Thienyl)
326	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Thienyl)
20 327	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl
328	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorphenyl
329	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorphenyl
330	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Chlorphenyl
25 331	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Fluorphenyl
332	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Fluorphenyl
333	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Fluorphenyl
334	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methylphenyl
30 335	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl
336	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methylphenyl
337	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methoxyphenyl
338	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methoxyphenyl
339	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methoxyphenyl
35 340	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
341	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
342	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
343	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Nitrophenyl
40 344	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Nitrophenyl
345	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Nitrophenyl
346	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Dimethylamino)phenyl
347	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Dimethylamino)phenyl
348	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Dimethylamino)phenyl
45 349	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-(Trifluormethyl)phenyl
350	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Trifluormethyl)phenyl

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
351	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Trifluormethyl)phenyl
352	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-(Phenoxy)phenyl
353	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-(Phenoxy)phenyl
354	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl
355	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Dichlorphenyl
356	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Difluorphenyl
357	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,4-Dichlorphenyl
358	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Difluorphenyl
359	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Dichlorphenyl
360	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Pyridyl
361	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Pyridyl
362	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Pyridyl
363	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	α-Naphthyl
364	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzyl
365	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorbenzyl
366	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorbenzyl
367	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Chlorbenzyl
368	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Methoxybenzyl
369	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methoxybenzyl
370	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Methoxybenzyl
371	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl
372	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CN
373	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>
374	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
375	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>
376	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
377	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
378	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
379	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
380	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
381	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
382	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
383	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
384	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
385	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
386	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
387	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -C≡CH
388	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH
389	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cyclopropyl

## 35

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	390	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopropyl
	391	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cyclopentyl
5	392	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -Cyclopentyl
	393	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(1,3-Dioxolan-2-yl)
	394	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Furyl)
	395	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Furyl)
10	396	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(2-Thienyl)
	397	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -(3-Thienyl)
	398	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Phenyl
	399	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Chlorphenyl
	400	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Chlorphenyl
15	401	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Chlorphenyl
	402	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Fluorphenyl
	403	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Fluorphenyl
	404	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Fluorphenyl
20	405	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Methylphenyl
	406	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Methylphenyl
	407	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Methylphenyl
	408	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Methoxyphenyl
25	409	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Methoxyphenyl
	410	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Methoxyphenyl
	411	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-(Methoxycarbonyl)phenyl
	412	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(Methoxycarbonyl)phenyl
30	413	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(Methoxycarbonyl)phenyl
	414	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Nitrophenyl
	415	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Nitrophenyl
	416	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Nitrophenyl
35	417	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-(Dimethylamino)phenyl
	418	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(Dimethylamino)phenyl
	419	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(Dimethylamino)phenyl
	420	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-(Trifluormethyl)phenyl
	421	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(Trifluormethyl)phenyl
40	422	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(Trifluormethyl)phenyl
	423	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-(Phenoxy)phenyl
	424	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-(Phenoxy)phenyl
	425	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4-Difluorphenyl
45	426	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4-Dichlorphenyl
	427	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4-Difluorphenyl
	428	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4-Dichlorphenyl

36

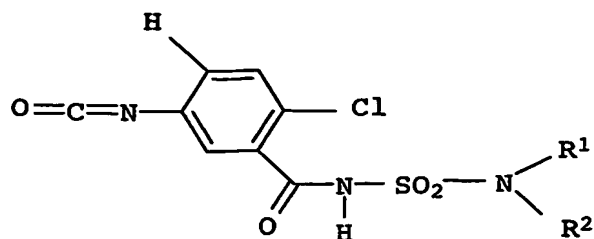
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
429	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Difluorphenyl
430	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Dichlorphenyl
5 431	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Pyridyl
432	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Pyridyl
433	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Pyridyl
434	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	α-Naphthyl
10 435	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzyl
436	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Chlorbenzyl
437	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Chlorbenzyl
438	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Chlorbenzyl
439	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Methoxybenzyl
15 440	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3-Methoxybenzyl
441	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Methoxybenzyl
442	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
443	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	
20 444	H	Cyclohexyl
445	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl
446	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl
447	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cyclohexyl
25 448	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cyclohexyl
449	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cyclohexyl
450	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cyclohexyl
451	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cyclohexyl
452	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cyclohexyl
30 453	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
454	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
455	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
456	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
35 457	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
458	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
459	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
460	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
40 461	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>
462	H	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
463	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
464	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
45 465	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
466	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
467	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>

37

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
468	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
469	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
470	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
471	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
472	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
473	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
474	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
475	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
476	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
477	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
478	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
479	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
480	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
481	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub>	
482	CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
483	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
484	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>	
485	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )	
486	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
487	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>	
488	CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
489	CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
490	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )	
491	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>	
492	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	
493	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	
494	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)-CH <sub>2</sub>	
495	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	

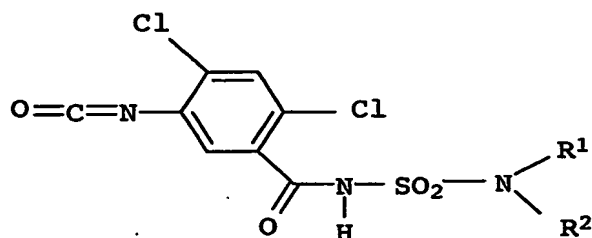
Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-b ( $\equiv$  I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit R<sup>a</sup> = Cl und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = H, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-b.1 bis IA.1-b.495, in denen die Variablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

38



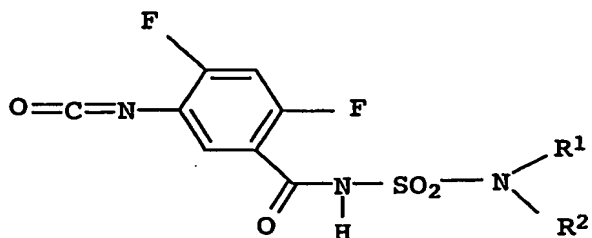
(IA.1-b)

- 10 Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-c ( $\equiv$  I mit  $\text{W} = \text{Sauerstoff}$ ,  $\text{Ar} = \text{Ar-1}$  mit  $\text{R}^a = \text{Cl}$  und  $\text{R}^b = \text{R}^d = \text{Wasserstoff}$  und  $\text{R}^c = \text{Cl}$ ,  $\text{A} = \text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen
- 15 sind die Verbindungen IA.1-c.1 bis IA.1-c.495, in denen die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.



(IA.1-c)

- 20 Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-d ( $\equiv$  I mit  $\text{W} = \text{Sauerstoff}$ ,  $\text{Ar} = \text{Ar-1}$  mit  $\text{R}^a = \text{F}$  und  $\text{R}^b = \text{R}^d = \text{Wasserstoff}$  und  $\text{R}^c = \text{F}$ ,  $\text{A} = \text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind
- 30 die Verbindungen IA.1-d.1 bis IA.1-d.495, in denen die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.
- 35

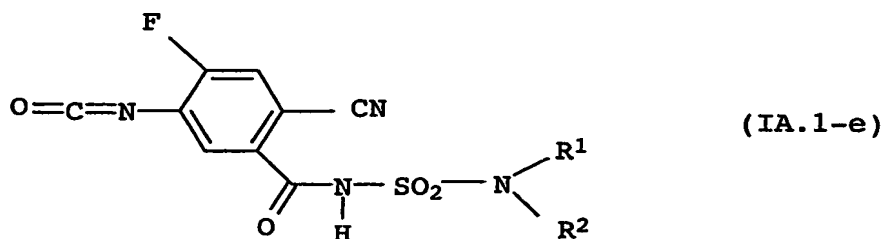


(IA.1-d)

## 39

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-e ( $\equiv$  I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit  $R^a = \text{CN}$  und  $R^b = R^d = \text{Wasserstoff}$  und  $R^c = \text{F}$ , A =  $\text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-e.1 bis IA.1-e.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

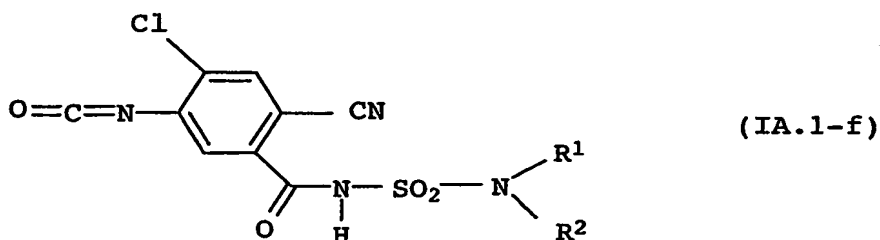
10



15

Ganz besonders bevorzugt sind die Isocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-f ( $\equiv$  I mit W = Sauerstoff, Ar = Ar-1 mit  $R^a = \text{CN}$  und  $R^b = R^d = \text{Wasserstoff}$  und  $R^c = \text{Cl}$ , A =  $\text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-f.1 bis IA.1-f.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

30



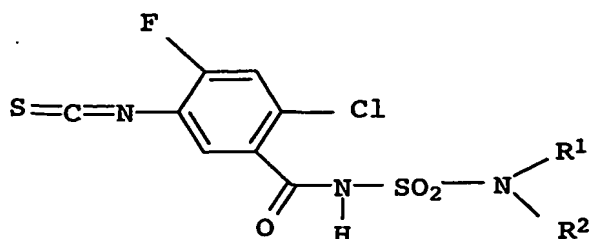
35

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IA.1-g ( $\equiv$  I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit  $R^a = \text{Cl}$  und  $R^b = R^d = \text{Wasserstoff}$  und  $R^c = \text{F}$ , A =  $\text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-g.1 bis IA.1-g.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

45

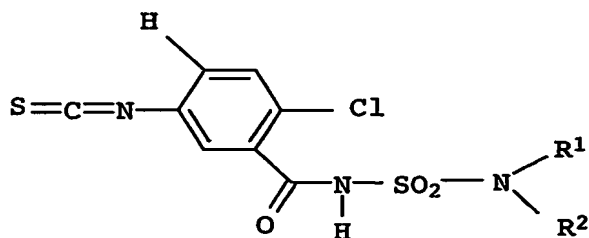


40



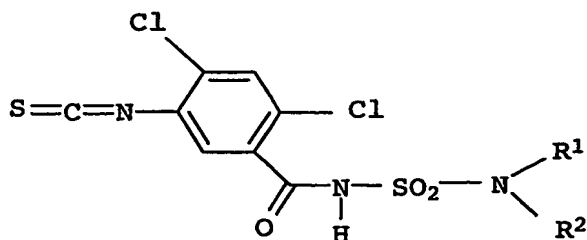
(IA.1-g)

- 10 Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-  
säureamide der Formel IA.1-h ( $\equiv$  I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit  
R<sup>a</sup> = Cl und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = H, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin R<sup>1</sup>,  
R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten  
Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind  
15 die Verbindungen IA.1-h.1 bis IA.1-h.495, in denen die Variablen  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Be-  
deutungen aufweisen.



(IA.1-h)

- 20 Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-  
säureamide der Formel IA.1-i ( $\equiv$  I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit  
30 R<sup>a</sup> = Cl und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = Cl, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genann-  
ten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen  
sind die Verbindungen IA.1-i.1 bis IA.1-i.495, in denen die Va-  
riablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angege-  
35 benen Bedeutungen aufweisen.

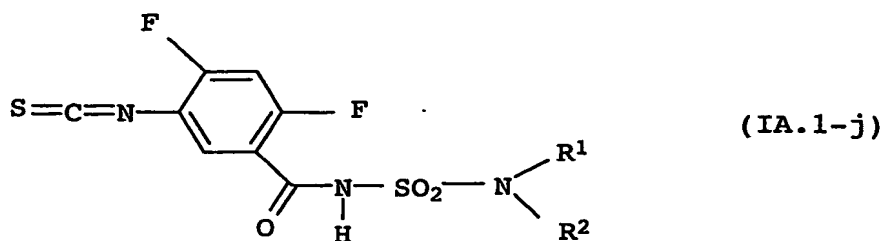


(IA.1-i)

## 41

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-säureamide der Formel IA.1-j ( $\equiv$  I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit  $R^a = F$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-j.1 bis IA.1-j.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

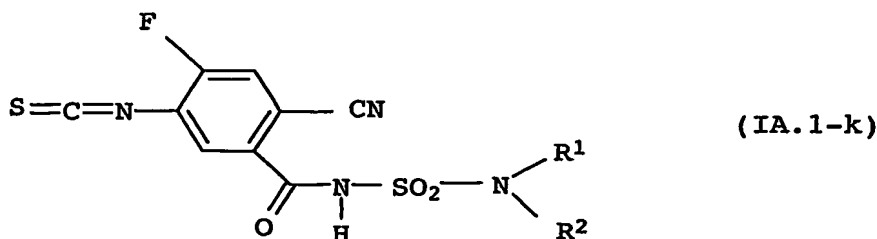
10



15

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-säureamide der Formel IA.1-k ( $\equiv$  I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit  $R^a = CN$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-k.1 bis IA.1-k.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

30



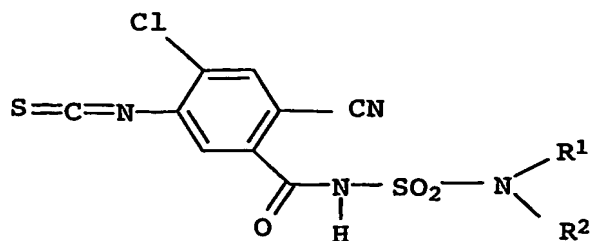
35

Ganz besonders bevorzugt sind die Isothiocyanatobenzoylsulfamid-säureamide der Formel IA.1-l ( $\equiv$  I mit W = Schwefel, Ar = Ar-1 mit  $R^a = CN$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = Cl$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IA.1-l.1 bis IA.1-l.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

45

42

5



(IA.1-1)

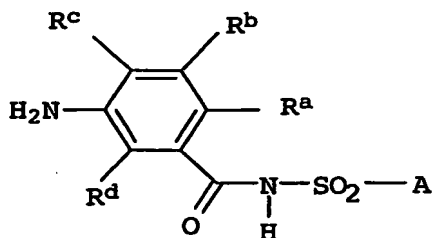
10 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Edukt Aminobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel II eingesetzt. Diese sind ebenfalls neu und stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung der Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamide I dar. Bezüglich des Herstellungsverfahrens wird auf das zuvor Gesagte verwiesen.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Anilinverbindungen der Formel II, insbesondere Verbindungen der Formel IIA ( $\equiv$  II mit Ar = Ar-1),

20

25



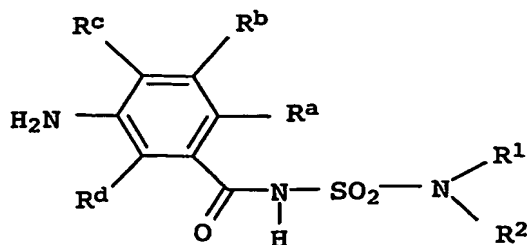
IIA

30 worin R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In der Formel IIA stehen R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und A vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindung I als bevorzugt für diese Variablen genannt wurden.

35

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IIA.1,

40



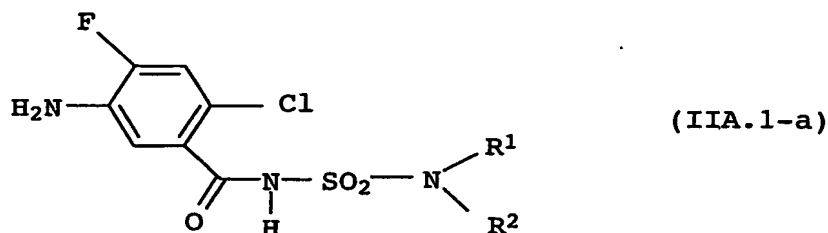
(IIA.1)

45

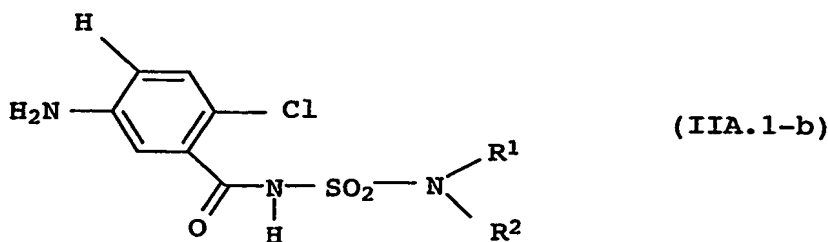
## 43

in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In Formel IIA.1 weisen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  vorzugsweise die Bedeutung auf, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen IA.1 als bevorzugt genannt wurden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-a ( $\equiv$  II mit  $Ar = Ar-1$  mit  $R^a = Cl$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-a.1 bis IIA.1-a.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.



25 Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-b ( $\equiv$  II mit  $Ar = Ar-1$  mit  $R^a = Cl$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = H$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-b.1 bis IIA.1-b.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.



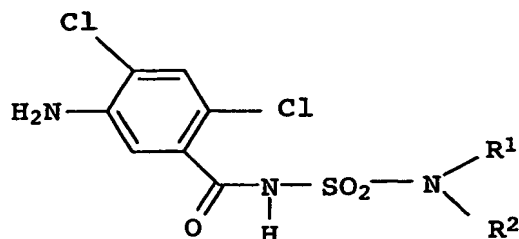
Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-c ( $\equiv$  II mit  $Ar = Ar-1$  mit  $R^a = Cl$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = Cl$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen

44

gen IIA.1-c.1 bis IIA.1-c.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

5

10

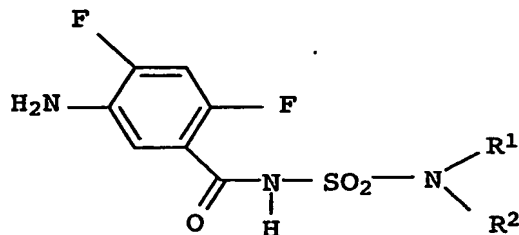


(IIA.1-c)

Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-d ( $\equiv$  II mit  $\text{Ar} = \text{Ar-1}$  mit  $\text{R}^a = \text{F}$  und  $\text{R}^b = \text{R}^d =$  Wasserstoff und  $\text{R}^c = \text{F}$ ,  $\text{A} = \text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-d.1 bis IIA.1-d.495, in denen die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

25

30



(IIA.1-d)

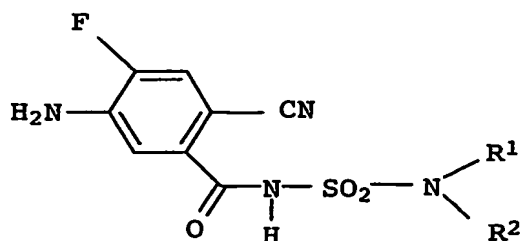
Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-e ( $\equiv$  II mit  $\text{Ar} = \text{Ar-1}$  mit  $\text{R}^a = \text{CN}$  und  $\text{R}^b = \text{R}^d =$  Wasserstoff und  $\text{R}^c = \text{F}$ ,  $\text{A} = \text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-e.1 bis IIA.1-e.495, in denen die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

40

45

45

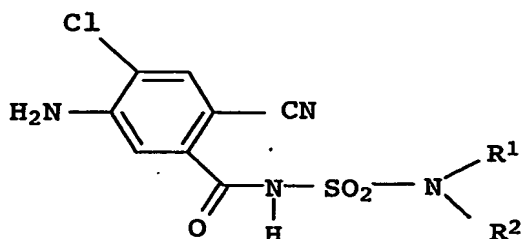
5



(IIA.1-e)

10 Ganz besonders bevorzugt sind die Aminobenzoylsulfamidsäureamide der Formel IIA.1-f ( $\equiv$  II mit Ar = Ar-1 mit R<sup>a</sup> = CN und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = Cl, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen IIA.1-f.1 bis IIA.1-f.495, in denen die Variablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

20



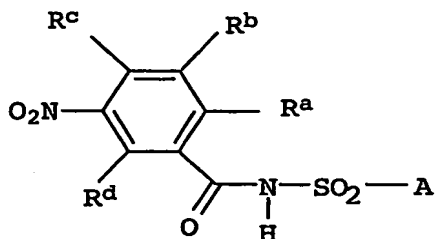
(IIA.1-f)

25

Die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel V sind ebenfalls neu und stellen ebenfalls wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung der Iso(thio)cyanatobenzoylsulfamidsäureamide I dar. Sie sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Nitroverbindungen der Formel V, insbesondere Verbindungen der Formel VA ( $\equiv$  V mit Ar = Ar-1) ,

40



VA

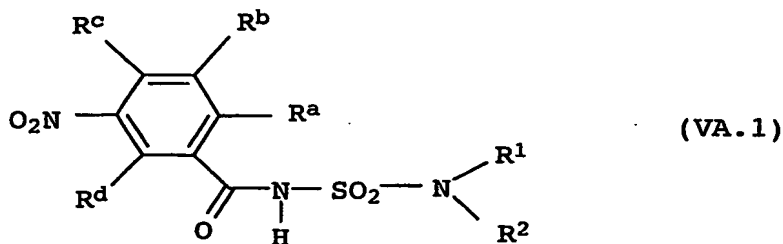
45

## 46

worin  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In der Formel VA stehen  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  und A vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindung I als bevorzugt für diese 5 Variablen genannt wurden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel VA.1,

10

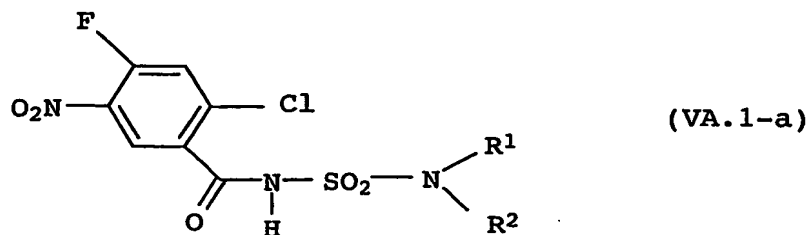


15

in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. In Formel VA.1 weisen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  vorzugsweise die Bedeutung auf, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen IA.1 als bevorzugt genannt wurden.

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-a ( $\equiv$  V mit  $Ar = Ar-1$  mit  $R^a = Cl$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = F$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-a.1 bis VA.1-a.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

35



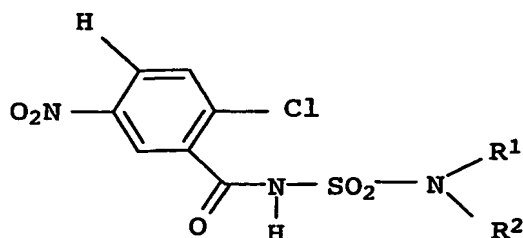
40

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-b ( $\equiv$  V mit  $Ar = Ar-1$  mit  $R^a = Cl$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = H$ ,  $A = NR^1R^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-b.1 bis VA.1-b.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemein-

47

sam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

5

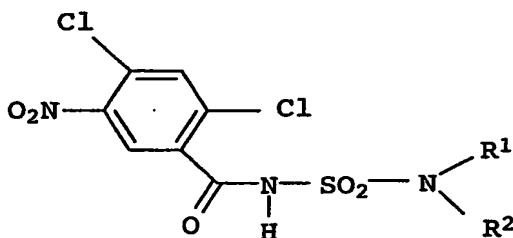


(VA.1-b)

10

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-c ( $\equiv$  V mit Ar = Ar-1 mit R<sup>a</sup> = Cl und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = Cl, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-c.1 bis VA.1-c.495, in denen die Variablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

25

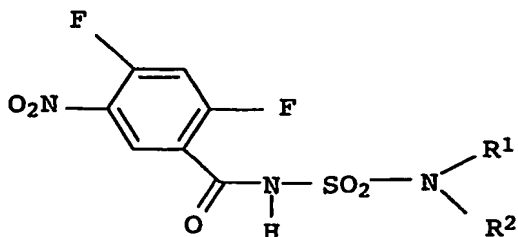


(VA.1-c)

30

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-d ( $\equiv$  V mit Ar = Ar-1 mit R<sup>a</sup> = F und R<sup>b</sup> = R<sup>d</sup> = Wasserstoff und R<sup>c</sup> = F, A = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-d.1 bis VA.1-d.495, in denen die Variablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

40



(VA.1-d)

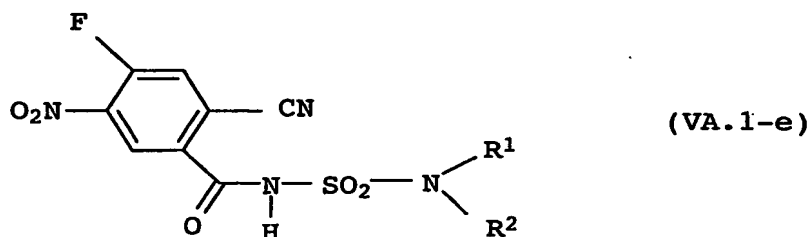
45



## 48

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-e ( $\equiv$  V mit Ar = Ar-1 mit  $R^a = \text{CN}$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = \text{F}$ ,  $A = \text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-e.1 bis VA.1-e.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

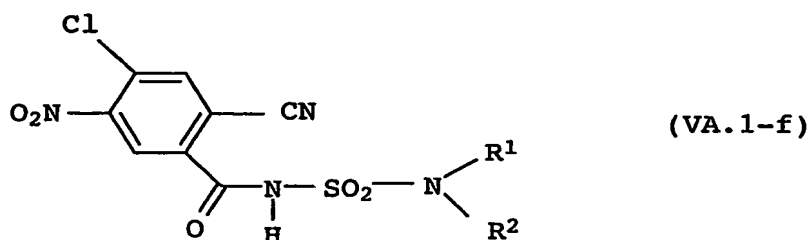
10



15

Ganz besonders bevorzugt sind die Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der Formel VA.1-f ( $\equiv$  V mit Ar = Ar-1 mit  $R^a = \text{CN}$  und  $R^b = R^d =$  Wasserstoff und  $R^c = \text{Cl}$ ,  $A = \text{NR}^1\text{R}^2$ ), worin  $R^1$ ,  $R^2$  die oben genannten, insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen, aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Verbindungen VA.1-f.1 bis VA.1-f.495, in denen die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  gemeinsam die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

30



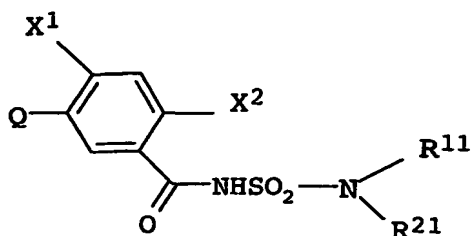
35

Die erfindungsgemäßen bifunktionellen Phenyliso(thio)cyanate I können als Ausgangsmaterialien für pharmakologisch aktive Verbindungen oder Pflanzenschutzwirkstoffe verwendet werden. Beispielsweise werden in der WO 01/83459 herbizide 3-(Triazolidindion) substituierte Benzoessäuresulfamoylamide der nachfolgenden allgemeinen Formel beschrieben,

45

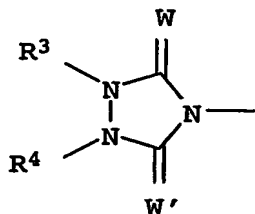
49

5



worin  $X^1$  für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $X^2$  für Wasser-  
 10 stoff, CN, CS-NH<sub>2</sub>, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $R^{11}$ ,  
 $R^{21}$  für die zuvor für  $R^1$ ,  $R^2$  angegebenen Bedeutungen und insbeson-  
 dere für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Hy-  
 droxy,  $C_1$ - $C_{10}$ -Aky1,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkiny1,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloal-  
 kyl, Phenyl, Benzyl oder  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkenyl stehen oder  $R^{11}$ ,  $R^{21}$   
 15 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen  
 3- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden und Q für einen  
 Rest der Formel a

20



(a)

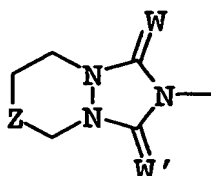
25

steht, worin W die zuvor genannten Bedeutungen aufweist, W' für O  
 oder S steht und  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für einen der  
 30 folgenden Reste stehen: Wasserstoff, Cyano, Amino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  
 $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  
 $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkiny1, Benzyl, OR<sup>5</sup>  
 (worin  $R^5$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  
 $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkiny1, gegebenenfalls sub-  
 35 stituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl  
 steht),  $C_1$ - $C_3$ -Cyanoalkyl, oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen mit den Stick-  
 stoffatomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis sieben-  
 gliedrigen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff einer  
 Gruppe NR<sup>6</sup> (worin  $R^6$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweist)  
 40 oder Stickstoff unterbrochenen Heterocyclus bilden, der gegeb-  
 enfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substi-  
 tuiert ist,

und insbesondere für einen Rest der Formel b steht:

45

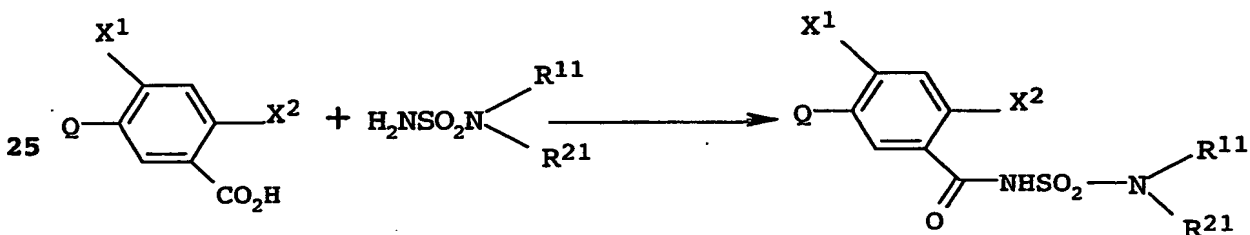
(b)



10

15 A) auf der Kondensation einer substituierten Benzoessäure mit einem substituierten Sulfamidsäureamid in Gegenwart von N,N-Carbonyldiimidazol (CDI) oder Umwandlung der Carbonsäure in ihr Säurechlorid und anschließende Umsetzung des Säurechlorids mit dem Sulfamidsäureamid.

20



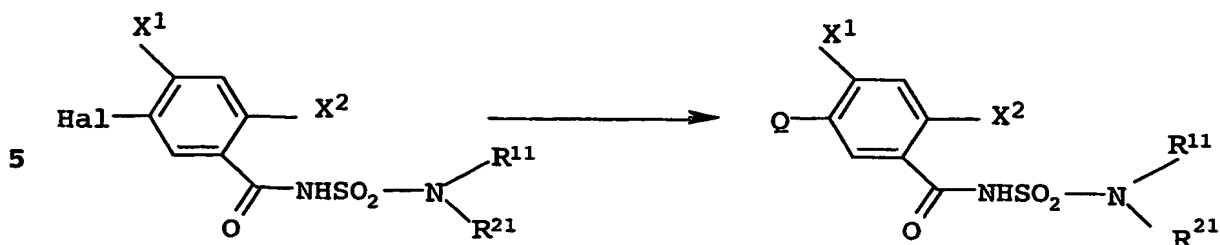
30 Hierbei können die Variablen  $R^{11}$ ,  $R^{21}$ ,  $X^1$  und  $X^2$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen und Q steht für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, z. B. für einen Rest a oder b.

35 Nachteilig an dem Verfahren ist, dass die eingesetzte Benzoe-  
säure erst durch Spaltung mit Bortribromid bei entsprechendem  
Salzanfall aus dem vorangehenden Ester erhältlich ist. Zudem  
liegt die Ausbeute der Kondensation mit Sulfamidsäureamiden  
nur zwischen 16 und 45 %. Auch der Umweg über ein vorher her-  
gestelltes Säurechlorid führt in nur 26 % Ausbeute zu dem ge-  
40 wünschten Benzoylsulfamidsäureamid, das zudem chromatogra-  
phisch von seinen Verunreinigungen befreit werden muss.

B) Ersatz eines Halogenrestes durch den heterocyclischen Rest Q:

45

51

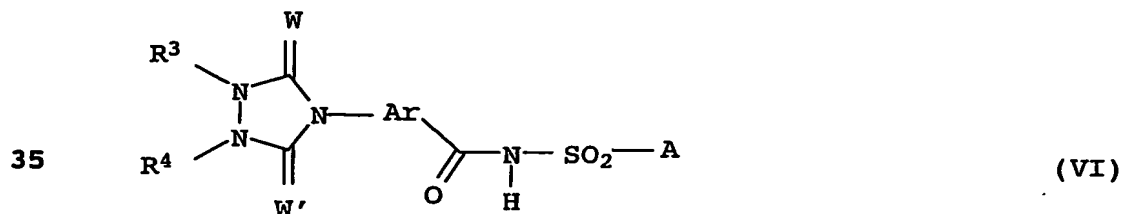


10 Hierbei können die Variablen  $R^{11}$ ,  $R^{21}$ ,  $X^1$  und  $X^2$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, Hal steht für Fluor, Chlor oder Brom und Q steht für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, z. B. für einen Rest a oder b.

15 Nachteile dieses Verfahrens sind, dass der eingesetzte Halogenaromat erst umständlich über eine Sandmeyer-Reaktion bereitgestellt werden muss und außerdem die unbefriedigende Selektivität bei der Reaktion der 5-Halogen substituierten Verbindung im Vergleich zu den im gleichen Molekül enthaltenen -  
20 aktivierten - 2,4-Dihalogensubstituenten.

Nach dem Stand der Technik sind daher alle bisherigen Verfahren zur Herstellung von 3-(Triazolidindion) substituierten Benzoylsulfamoylamiden und deren Schwefel-Analoga im Hinblick auf einen  
25 kurzen Reaktionsverlauf, Einfachheit der Reaktionsführung, Ausbeuten und Reinheit der Endprodukte noch nicht hinreichend zufriedenstellend und daher nicht wirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit auch die Aufgabe zugrunde,  
30 ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel VI,



40 bereitzustellen, worin W, Ar und A die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, W' für O oder S steht, und  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Amino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyl, Benzyl, OR<sup>5</sup>  
45 (worin  $R^5$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl

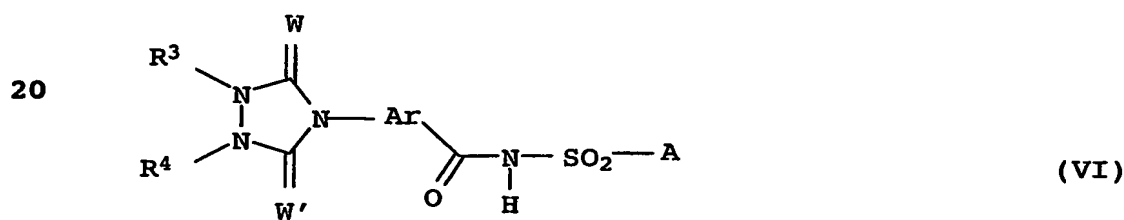
## 52

steht), C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Cyanoalkyl, stehen, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis sieben-gliedrigen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff einer Gruppe NR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> die zuvor genannten Bedeutungen aufweist)

5 oder Stickstoff unterbrochenen Heterocyclus, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, bilden.

Überraschend wurde nun gefunden, dass man ausgehend von den er-  
10 findungsgemäßen Verbindungen der Formel I, insbesondere der Formel IA, die in WO 01/83459 beschriebenen Verbindungen der Formel VI sehr viel einfacher, ohne Nebenreaktionen und in höherer Ausbeute und Reinheit herstellen kann.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel VI

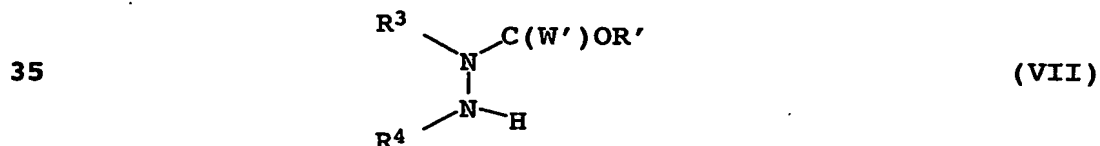


25

worin R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, W, W', Ar, A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen,

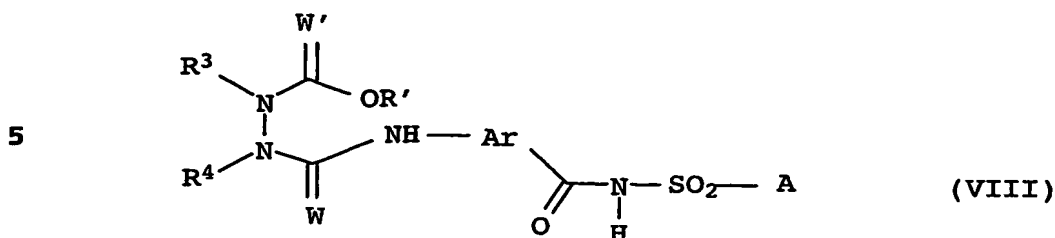
30 umfassend die Schritte

(i) Umsetzung einer Verbindung der Formel I wie zuvor definiert, mit einem Oxdiazincarbonsäureester der Formel VII,



40 worin W' die zuvor genannte Bedeutung aufweist und R' für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, wobei man ein Harnstoffderivat der Formel VIII erhält,

45



- 10        worin die Variablen  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R'$ ,  $W$ ,  $W'$ ,  $Ar$  und  $A$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, und

(ii) Cyclisierung des erhaltenen Zwischenproduktes VIII, wobei man eine Verbindung der Formel VI erhält.

15

- Die Durchführung des Schritts (i) erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. wie in der WO 02/20531 beschrieben. In der Regel gibt man das erfindungsgemäße Iso(thio)cyanat der Formel I zu einer Verbindung der Formel VII, vorzugsweise in einem Lösungsmittel, zu. Als Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, Ether wie 1,4-Dioxan, Anisol, Glykolether wie Dimethylglykolether, Diethylglykolether, Diethylenglykoldimethylether, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat, Methylisobutyrat, Isobutylacetat, Carbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Isobutyronitril oder auch Gemische einzelner Lösungsmittel in Betracht. Die Zugabe erfolgt in der Regel innerhalb 5 bis 30 Minuten. Üblicherweise beträgt die Temperatur während der Zugabe 10 bis 25 °C. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 0,5 bis 24 Stunden bei 20 bis 80 °C nach. Selbstverständlich kann man auch das Iso(thio)cyanat I in einem der vorgenannten Lösungsmittel vorlegen und die Verbindung VII zugeben und dann die Reaktion wie oben beschrieben zu Ende führen. Üblicherweise setzt man 0,9 bis 1,4 mol, vorzugsweise 0,95 bis 1,1 mol und besonders bevorzugt 0,98 bis 1,15 mol der Verbindung VII pro mol der Verbindung I ein. Die in Schritt (i) eingesetzte Verbindung der allgemeinen Formel VII ist bekannt oder lässt sich in Anlehnung an das in der WO 02/20531 beschriebene Verfahren herstellen.

- Schritt (ii) erfolgt wiederum in an sich bekannter Weise, z. B. wie in der WO 02/20531 beschrieben, indem man die Verbindung der Formel VIII mit einer Base behandelt.

## 54

Als Base kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die das azide Proton der NH-Gruppe der Harnstofffunktion in den Verbindungen der Formel VIII abstrahieren können. Hierzu zählen Oxobasen, Stickstoffbasen und Hydridbasen.

5

- Zu den Oxobasen zählen beispielsweise anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalihydrogencarbonate sowie Alkali- und Erdalkalicarbonate, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumhydroxid, -hydrogencarbonsäure oder -carbonat. Ebenfalls geeignete Oxobasen sind Alkalimetallalkoholate, insbesondere des Lithiums, Natriums oder Kaliums, wobei man in der Regel Alkoholate von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen wie Natrium- oder Kaliummethyllat, -ethylat, -n-butylat oder tert.-Butylat einsetzt. Zu den Stickstoffbasen zählen primäre, sekundäre oder vorzugsweise tertiäre Amine z. B. Trialkylamine wie Triethylamin, Tri-n-propylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, cycloaliphatische Amine wie N, N-Dimethylcyclohexylamin, cyclische Amine wie Azabicyclo[2.2.2]octan (= Triethylendiamin), N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpiperidin, Dialkylaniline wie Dimethylaminoanilin, p-Dimethylaminopyridin, weiterhin aromatische Stickstoffheterocyclusen wie Pyridin, α-, β- oder γ-Picolin, 2,4- und 2,6 - Lutidin, Chinolin, Chinazolin, Chinoxalin, p-Dimethylaminopyridin, Pyrimidin, sowie tertiäre Amide, z. B. Dimethylformamid, Ameisensäure-N-methylamid, N-Methylpyrrolidon oder Teramethylharnstoff.

Hydridbasen sind beispielsweise Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid. Bevorzugte Basen sind tertiäre Amine, insbesondere Trialkylamine.

30

Vorzugsweise setzt man 0,9 bis 1,4 mol, insbesondere 0,95 bis 1,2 mol und besonders bevorzugt 0,98 bis 1,15 mol der Verbindung VIII pro mol Base ein.

- 35 Zur Umsetzung von Verbindung VIII mit der Base legt man vorzugsweise die Verbindung VIII in einem der vorgenannten Lösungsmittel oder einen Lösungsmittelgemisch vor, gibt unter Durchmischen, z. B. unter Rühren, die Base in den Reaktionsansatz. Vorzugsweise erfolgt die Basenzugabe bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 40 50 °C und insbesondere bei 10 bis 30 °C.

- In der Regel wird man dann zur Vervollständigung der Reaktion die Komponenten noch 10 Minuten bis 48 Stunden bei 20 bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C und insbesondere 20 bis 60 °C nachreagieren lassen. Die Reaktion ist bei Thioharnstoffen der Formel VIII (W = S) im allgemeinen nach 0,5 bis 10 Stunden, bei Harnstoffen der Formel VIII (W = O) nach 4 bis 48 Stunden und insbesondere

## 55

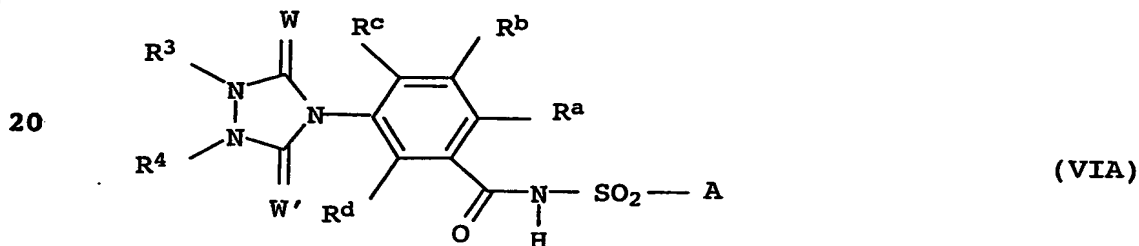
nach 8 bis 24 Stunden weitgehend vollständig (Umsatz > 90%). Man kann jedoch auch die Base, vorzugsweise in einem der vorgenannten Lösungsmittel vorlegen, und dann die Verbindung VIII zugeben und wie oben die Reaktion zu Ende führen.

5

Die Konzentration der Edukte im Lösungsmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5 mol/l, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 2 mol/l.

10 Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise wässrig extraktiv, durch Dialyse und/oder chromatographisch.

Insbesondere betrifft das vorliegende Verfahren die Herstellung  
15 der Verbindungen VIA



25

worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die zuvor genannten Bedeutungen, die Variablen W, W', R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, A die zuvor genannten Bedeutungen, und insbesondere die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindung IA als bevorzugt für diese Variablen genannten Bedeutungen aufweisen. Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung  
30 der Verbindung VIA eingesetzte Verbindung ist dann eine Verbindung der Formel IA, vorzugsweise eine Verbindung der Formel IA.1.

35 Eine bevorzugte Verbindung der Formel VII ist beispielsweise eine Verbindung der Formel (VII')



worin Z für O oder S und R' für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht. Diese Verbindung ist aus der WO 02/20531 bekannt.  
45

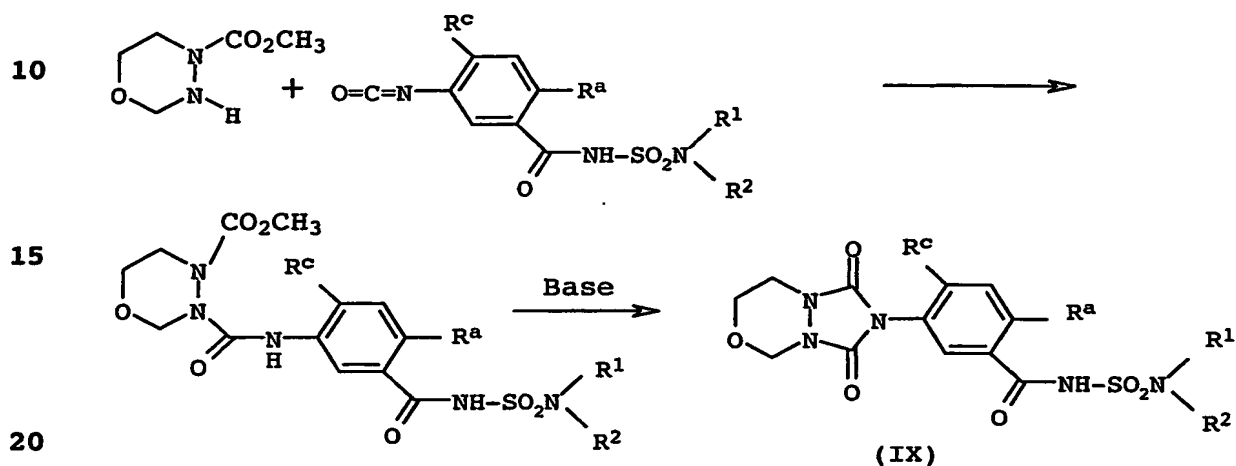


## 56

Insbesondere gelingt es auf diesem Weg, ausgehend von den Verbindungen der Formel IA, gemäß dem folgenden Schema 3, Verbindungen der Formel IX (= Verbindung VIA mit  $R^b = R^d = H$ ,  $A = NR^1R^2$ ,  $W = W' = O$  und  $R^3, R^4$  stehen für  $CH_2CH_2OCH_2$ ) herzustellen.

5

Schema 3:



Die Variablen  $R^a$ ,  $R^c$ ,  $R^1$  und  $R^2$  weisen hierin die zuvor genannten Bedeutungen auf.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dem in der WO 01/83459 beschriebenen Verfahren hinsichtlich Ausbeute und Reinheit überlegen. Außerdem ist es sehr viel einfacher durchzuführen. Bezüglich der Nachteile des aus der WO 01/83459 bekannten Verfahrens sei

30 auf das zuvor Gesagte verwiesen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung

I Herstellung der Nitrobenzoylsulfamidsäureamide (Vorstufe der

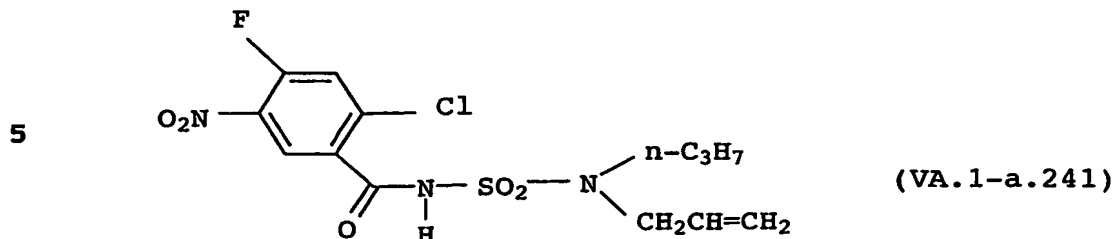
35 allgemeinen Formel VA.1; Vorprodukte VA.1-1 bis VA.1-23):

Beispiel 1: N-(2-Chlor-4-fluor-5-nitro-benzoyl)-N'-n-propyl-N'-allylsulfamid (VA.1-a.241)

40

45

57

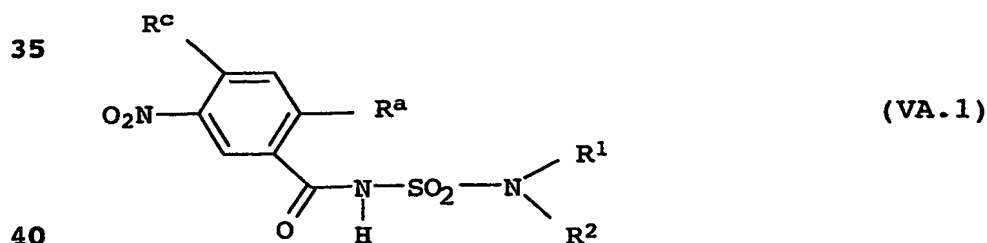


10

Bei -5 °C bis 0 °C gab man zu einer Mischung von 8,50 g (0,048 mol) N'-Propyl-N'-allylsulfamid, 10,38 g (0,103 mol) Triethylamin und 0,09 g (0,736 mmol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin in 90 ml Methylenchlorid unter Rühren innerhalb 30 Minuten 11,62 g (0,0474 mol) 2-Chlor-4-fluor-5-nitrobenzoylchlorid in 50 ml Methylenchlorid. Man spülte mit 10 ml des Lösungsmittels nach. Man rührte zunächst 1 Stunde bei 0 °C und anschließend 2 Stunden bei 22 °C nach. Anschließend gab man 50 ml 1N Salzsäure zu, rührte und trennte die Phasen. Man wusch die organische Phase noch zweimal mit 1N Salzsäure und extrahierte die wässrige Phase mit Methylenchlorid. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat filtrierte man und engte die Lösung ein. Den Rückstand verrührte man mit Diethylether/Pentan, saugte ab und trocknete, wobei man 18,41 g (91,9% der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt (Schmp.) von 110-112 °C erhielt.

In analoger Weise wurden die in Tabelle 2 angegebenen Vorstufen VA.1 (Verbindungen der Formel VI mit Ar = Ar-1 mit R<sup>b</sup>, R<sup>d</sup> = H mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>) der Beispiele 2 bis 23 erhalten.

Tabelle 2:



45

## 58

	Beispiel / Nr. 1)	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. [ °C ]
5	1 VA.1-a.241	F	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	110-112
	2 VA.1-a.490	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		137 - 138
	3 VA.1-a.387	F	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	160 - 161
10	4 VA.1-b.492	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		151 - 152
	5 VA.1-b.241	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	132 - 134
	6 VA.1-b.387	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	138 - 140
15	7 VA.1-a.86	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	121 - 122
	8 VA.1-a.76	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	9 VA.1-a.77	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20	10 VA.1-a.84	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	11 VA.1-a.98	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
	12 VA.1-a.85	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
25	13 VA.1-a.88	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	14 VA.1-a.87	F	Cl	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	15 VA.1-a.89	F	Cl	CH <sub>3</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
30	16 VA.1-a.93	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	
	17 VA.1-a.96	F	Cl	CH <sub>3</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	
	18 VA.1-a.107	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
35	19 VA.1-a.445	F	Cl	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	20 VA.1-a.181	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	21 VA.1-a.446	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl	
40	22 VA.1-a.160	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	23 VA.1-a.167	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	

1) Verbindungsnummer gemäß Tabelle 1

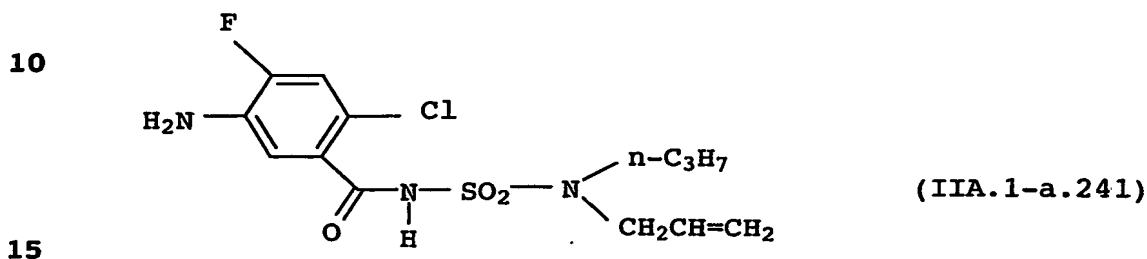
## 59

II Herstellung der Aminobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel IIA (Vorprodukte IIA.1):

IIa Reduktion der Nitrogruppe mit Eisenpulver in Essigsäure

5

Beispiel 24: N-(5-Amino-2-chlor-4-fluor-benzoyl)-N'-allyl-N'-n-propylsulfamid (IIA.1-a.241)



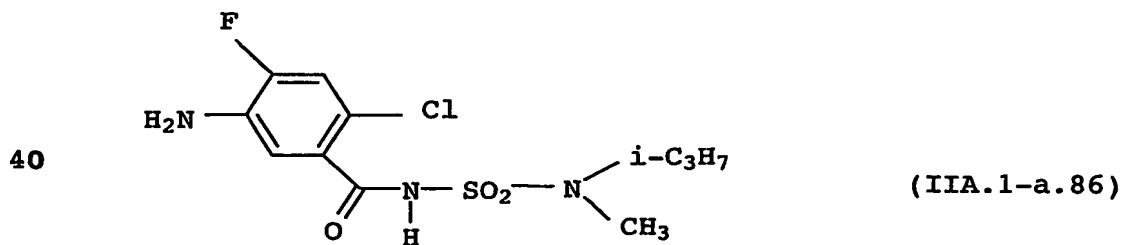
20 Zu einer Suspension von 7,54 g (135,072 mmol) Eisenpulver in 60 ml Essigsäure gab man unter Rühren innerhalb 25 Minuten eine Lösung von 17,1 g (45,02 mmol) der Verbindung VA.1-a.241 aus Beispiel 1 in einer Mischung von 5 ml Tetrahydrofuran und 40 ml Essigsäure bei 70 bis 75 °C. Man rührte noch 1 Stunde bei 70 bis 75 °C nach, ließ abkühlen und engte im Vakuum ein. Man rührte den Rückstand mit Essigester, filtrierte und wusch den Niederschlag mit Essigester. Man rührte das Filtrat mit Aktivkohle und Magnesiumsulfat, filtrierte, wusch und engte ein. Nach dem Anteigen des Rückstands mit Essigester, Verrühren mit Pentan, Absaugen und Trocknen erhielt man 12,1 g (75,3% der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 104 bis 106 °C.

30

IIb Katalytische Hydrierung der Nitrogruppe

35 Beispiel 30: N-(5-Amino-2-chlor-4-fluor-benzoyl)-N'-methyl-N'-isopropylsulfamid (IIA.1-a.86)

35

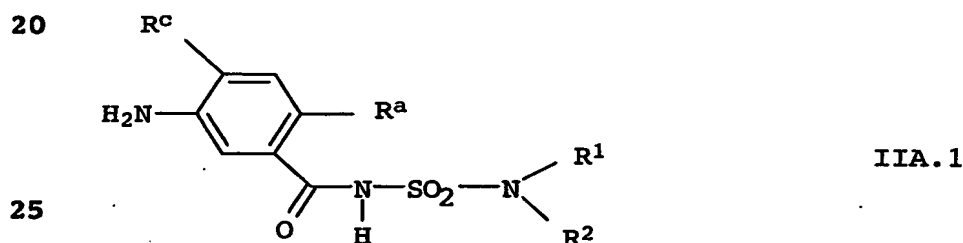


## 60

Man legte 112,0 g (0,317 mol) der Verbindung VA.1-a.86 aus Beispiel 7 und 100 g Raney-Nickel in 1200 ml Methanol in einer Hydrierapparatur vor. Unter Rühren spülte man mit 10 l Stickstoff und mit 10 l Wasserstoff. Unter Rühren hydrierte man bei 22 - 23 °C mit 0,1 bar Wasserstoff. Insgesamt wurden 21,3 l Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abblasen des Überdrucks spülte man erneut mit 10 l Stickstoff. Man saugte das Reaktionsgemisch über Kieselgel ab und engte das Filtrat im Vakuum ein. Man erhielt 100,5 g (97 % der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 160 - 162 °C (HPLC-Reinheit: 99,1 %).

In analoger Weise wurden ausgehend von den in Tabelle 2 angegebenen Nitrobenzoylsulfamidssäureamiden VA.1 die in Tabelle 3 angegebenen Vorstufen IIA (Verbindungen der Formel II mit Ar = Ar-1 mit R<sup>b</sup>, R<sup>d</sup> = H mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>) der Beispiele 25 bis Beispiel 46 erhalten.

Tabelle 3:



Beispiel / Nr. 1)	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. [ °C ]
24 IIA.1-a.241	F	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	104 - 106
25 IIA.1-a.492	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		144 - 145
26 IIA.1-a.387	F	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	153 - 154
27 IIA.1-b.492	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		139
28 IIA.1-b.241	H	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	138
29 IIA.1-b.387	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	139 - 140
30 IIA.1-a.86	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	160 - 162
31 IIA.1-a.76	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
32 IIA.1-a.77	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
33 IIA.1-a.84	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	

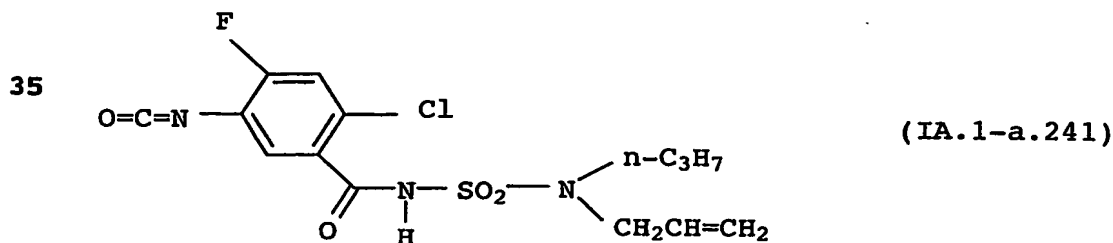
## 61

	Beispiel / Nr. 1)	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. [ °C ]
	34 IIA.1-a.98	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
5	35 IIA.1-a.85	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	36 IIA.1-a.88	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	37 IIA.1-a.87	F	Cl	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
10	38 IIA.1-a.89	F	Cl	CH <sub>3</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	39 IIA.1-a.93	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	
	40 IIA.1-a.96	F	Cl	CH <sub>3</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub>	
15	41 IIA.1-a.107	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	42 IIA.1-a.445	F	Cl	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	43 IIA.1-a.181	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
20	44 IIA.1-a.446	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl	
	45 IIA.1-a.160	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
25	46 IIA.1-a.167	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	

1) Verbindungsnummer gemäß Tabelle 1

### III Herstellung der Phenyliso(thio)cyanate I

- 30 Beispiel 107: N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N'-allyl-N'-n-propylsulfamid (IA.1-a.241)



40

Zu 6,0 g (17,2 mmol) der Verbindung IIA.1-a.241 aus Beispiel 24 in 50 ml Dioxan gab man unter Rühren bei 15 bis 25 °C 4,7 ml einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan (entspricht 18,9 mmol Chlorwasserstoff). Man rührte noch 1 Stunde bei 22 °C nach. Anschließend leitete man unter Rühren und langsamer Erhöhung der Temperatur auf 95 °C 3,4 g

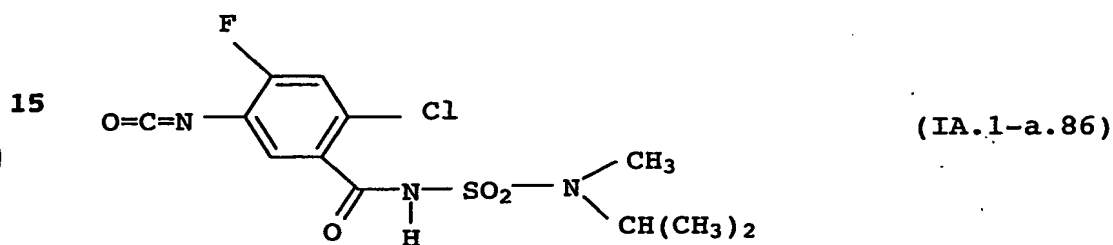
## 62

(34,3 mmol) Phosgen innerhalb 1 h ein. Nichtumgesetztes Phosgen wurde mit Stickstoff ausgetragen. Man engte danach die Reaktionsmischung im Vakuum ein, verrührte den Rückstand mit Pentan, dekantierte den Überstand ab und engte den Überstand im Vakuum ein.

5 Man erhielt 6,5 g (95,8% d. Th., Reinheit laut  $^1\text{H-NMR}$ : 95 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 85 - 95°C (Zers.).

IR (KBr):  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  2265  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}=\text{O}$  1724  $\text{cm}^{-1}$ .

Beispiel 92: N-[-2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl]-N'-methyl-  
10 N'-isopropyl-sulfamid (IA.1-a.86)



20

A) durch Umsetzung mit Phosgen

25 In eine Lösung von 5,0 g (15,4 mmol) der Verbindung IIA.1-a.86 aus Beispiel 30 in 50 ml Dioxan leitete man bei 22 °C unter Rühren Phosgen ein. Innerhalb 20 Minuten erhöhte man die Temperatur bis zum Rückfluss des Lösungsmittels. Man leitete noch 1 Stunde Phosgen ein, ließ auf Raumtemperatur abkühlen und spülte mit Stickstoff. Man engte das Reaktionsgemisch im Vakuum zunächst bei 22 °C  
30 und anschließend bei 70 °C ein. Den Rückstand verrührte man mit n-Hexan, dekantierte und trocknete den Rückstand bei 70 °C, wobei man 5,5 g (99,8 % der Theorie mit einer  $^1\text{H-NMR}$ -Reinheit von 98 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 146 - 149 °C erhielt.

35

B) durch Umsetzung mit Diphosgen

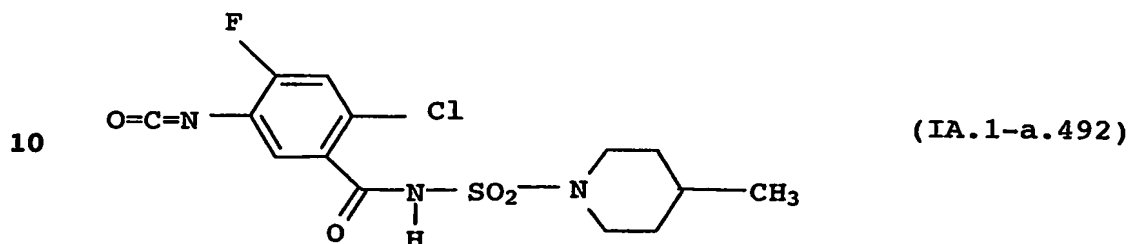
Zu einer Lösung von 5,0 g (15,4 mmol) der Verbindung IIA.1-a.86 in 50 ml Dioxan tropfte man unter Rühren bei 10 °C 6,11 g (30,9  
40 mmol) Diphosgen. Man ließ das Reaktionsgemisch auf 22 °C erwärmen und rührte noch 1,5 Stunden. Laut dünnschichtchromatographischer Untersuchungen war die Umsetzung dann vollständig. Nach Rühren über Nacht spülte man mit Stickstoff und arbeitete wie zuvor in Beispiel 92A beschrieben auf. Man erhielt 5,5 g (99,8 % der Theorie,  
45 mit einer  $^1\text{H-NMR}$ -Reinheit von 98 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 148 - 150 °C.

63

## Beispiel 116

N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N-(4-methyl-piperidin-sulfonsäureamid) (IA.1-a.492)

5

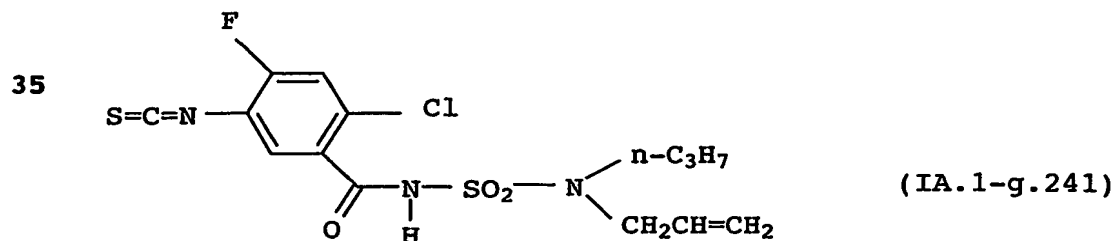


15

Zu 1,8 g (5,1 mmol) der Verbindung IIA.1-a.492 aus Beispiel 25 in 50 ml Dioxan gab man unter Rühren bei 20 bis 25°C 2,6 ml einer 4 M HCl-Lösung (entsprechend 0,38 g (10,3 mmol) Chlorwasserstoff) in Dioxan. Man rührte noch 1 Stunde bei 22 °C nach. Anschließend gab man weitere 1,12 g (5,66 mmol) Diphosgen unter Rühren zu, rührte 30 min bei 22 °C, erhitze langsam auf 95°C und rührte 1 Stunde nach. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur engte man im Vakuum ein, verrührte den Rückstand mit Pentan, dekantierte die überstehende Lösung ab und engte die Lösung erneut im Vakuum ein. Man erhielt 2,0 g (98,3% der Theorie, mit 95% <sup>1</sup>H-NMR-Reinheit) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 122-124 °C (Zers.), 135°C klar.

IR (KBr): N=C=O 2246 cm<sup>-1</sup>; C=O 1697 cm<sup>-1</sup>.

30 Beispiel 191: N-[-2-Chlor-4-fluor-5-isothiocyanato-benzoyl)-N'-allyl-N'-n-propyl-sulfamid (IA.1-g.241)



40

Zu 3,0 g (8,6 mmol) der Verbindung IIA.1-a.241 aus Beispiel 24 in 50 ml Essigester gab man unter Rühren bei 22°C 1,1 g (9,4 mmol) Thiophosgen, rührte anschließend 1 Stunde nach, erwärmte dann auf 75 °C und rührte eine weitere Stunde nach. Nach dem Einengen im



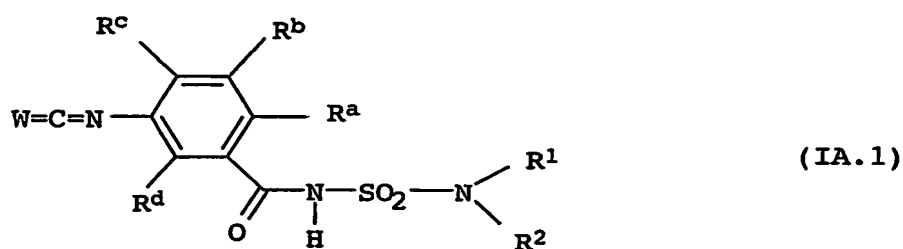
## 64

Vakuum, Verrühren des Rückstandes mit Pentan, Absaugen und Trocknen erhielt man 3,4 g (96,1% der Theorie, 95%  $^1\text{H}$ -NMR-Reinheit) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 83-85 °C.

IR (KBr):  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$  2030  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  1725  $\text{cm}^{-1}$ .

5

In analoger Weise wurden ausgehend von den in Tabelle 3 angegebenen Aminobenzoylsulfamidssäureamiden IIA.1 die in Tabelle 4 angegebenen Titelverbindungen IA.1 (Verbindungen der Formel I mit  $\text{Ar} = \text{Ar}-1$  mit  $\text{R}^b$ ,  $\text{R}^d = \text{H}$  mit den in Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen für  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ ) der Beispiele 47 bis Beispiele 214 erhalten.



20

Tabelle 4:

Bsp.	W	$\text{R}^c$	$\text{R}^a$	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Schmp. [ °C ]
25 47	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	
48	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	
49	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	
50	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
51	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	
52	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
30 53	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	
54	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	sek.- $\text{C}_4\text{H}_9$	
55	O	H	Cl	$\text{CH}_3$	tert.- $\text{C}_4\text{H}_9$	
56	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	
57	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	
35 58	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
59	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	$c\text{-C}_3\text{H}_5$	
60	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
61	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	
62	O	H	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	sek.- $\text{C}_4\text{H}_9$	
63	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	
40 64	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	
65	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	102 - 104 (Zers.)
66	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	
67	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	
45 68	O	H	Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	sek.- $\text{C}_4\text{H}_9$	
69	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	
70	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5$	
71	O	H	Cl	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	

## 65

	Bsp.	W	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. [ °C ]
	72	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	133 - 141 (zers.)
5	73	O	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	74	O	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		110 - 115 (zers.)
	75	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	76	O	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	77	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl	
10	78	O	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	79	O	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>		
	80	O	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>		
	81	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	82	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15	83	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	84	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	85	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	86	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	87	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	88	O	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
20	89	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	90	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	91	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	92	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	144 - 148
	93	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
25	94	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	95	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	96	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	97	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	98	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	99	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
30	100	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	101	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
	102	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	103	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	104	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
35	105	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
	106	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	107	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85 - 95 (zers.)
	108	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	109	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
40	110	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	111	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
	112	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	113	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	114	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	124 - 126 (zers.)
45	115	O	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	116	O	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		122 - 124 (zers.)

66

	Bsp.	W	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. [ °C]
	117	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	118	O	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
5	119	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl	
	120	O	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	121	O	F	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>		
	122	O	F	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>		
	123	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	124	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10	125	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	126	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	127	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	128	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	129	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
15	130	O	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	131	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	132	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	133	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	134	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	135	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
20	136	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	137	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	138	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	139	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	140	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	141	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	142	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	143	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
	144	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	145	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	146	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
30	147	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
	148	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	149	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	99 - 100
	150	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	151	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
35	152	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	153	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
	154	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	155	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	156	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	163 - 164
	157	S	H	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
40	158	S	H	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		143 - 144
	159	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	160	S	H	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	161	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl	
	162	S	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
45	163	S	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>		
	164	S	H	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>		
	165	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	166	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

67

	Bsp.	W	R <sup>c</sup>	R <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. [ °C ]
	167	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	168	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
5	169	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	170	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	171	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	172	S	H	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	173	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	174	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10	175	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	176	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	177	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
	178	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	179	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
15	180	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	181	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	182	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	183	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	184	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	185	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	
20	186	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	187	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	188	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	189	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
	190	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	191	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	83 - 85
	192	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	193	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	194	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	195	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
	196	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30	197	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	198	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	155 - 156
	199	S	F	Cl	HC≡C-CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	200	S	F	Cl	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		152 - 153
	201	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
35	202	S	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	203	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclohexyl	
	204	S	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	205	S	F	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>		
	206	S	F	Cl	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>		
	207	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
40	208	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	209	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	210	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	211	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
	212	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	sek.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
45	213	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	Cyclohexyl	
	214	S	F	CN	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

## 68

Beispiel 215: 8-(5'-N-Isopropyl-N-methylsulfamoyl-carboxamido-4'-chlor-2'-fluorphenyl)-4-oxo-7,9-dioxo-1,2,8-triaza[4.3.0.]nonan (Beispiel 146 der WO 01/83459)

- 5 215.1: Tetrahydro-N-(4-chlor-2-fluor-5-N-isopropyl-N-methyl-sulfamoyl-carboxamido-phenyl)-4H-1,3,4-oxdiazin-3-carboxamid-4-carbonsäuremethylester

Zu einer Mischung von 3,5 g (10,1 mmol) N-(2-Chlor-4-fluor-5-isocyanato-benzoyl)-N'-isopropyl-N'-methyl-sulfamid IA-a.86 aus  
10 Beispiel 92 in 100 ml 1,2-Dichlorethan gab man innerhalb 5 Minuten bei 22 °C unter Rühren 9,8 g (10,1 mmol) Tetrahydro-4H-1,3,4-oxdiazin-4-carbonsäuremethylester als 15%ige Lösung in 1,2-Dichlorethan und rührte 18 Stunden nach. Anschließend re-  
15 nigte man das Reaktionsgemisch durch Flash-Chromatographie an Kieselgel, wobei man mit 200 ml Portionen eines Gemisch aus Methylenchlorid/Diethylether = 1:6 eluierte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 4,3 g (82,3% der Theorie) Tetrahydro-N-(4-chlor-2-fluor-5-N-isopropyl-N-methyl-sulfamoyl-  
20 carboxamido-phenyl)-4H-1,3,4-oxdiazin-3-carboxamid-4-carbonsäuremethylester mit Schmelzpunkt 69 °C (Zersetzung).

215.2: 8-(5'-N-Isopropyl-N-methylsulfamoyl-carboxamido-4'-chlor-2'-fluorphenyl)-4-oxo-7,9-dioxo-1,2,8-triaza[4.3.0.]nonan

- 25 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Wasserabscheider legte man 0,85 g (1,7 mmol) der Verbindung aus Beispiel 215.1 in 80 ml Toluol vor. Hierzu gab man unter Rühren bei 22 °C 0,18 g (1,8 mmol) 97%iges Natrium-tert.-butylat und erhitze dann unter Rühren zum  
30 Rückfluss. Von Zeit zu Zeit erneuerte man das Toluol. Insgesamt erhitze man 7 Stunden zum Rückfluss, bis die Reaktionsmischung dünnflüssiger wurde und Feststoffe fast ganz gelöst waren. Nach dem Abkühlen säuerte man das Reaktionsgemisch mit einer 1M HCl-Lösung in 10 ml Diethylether an und engte im Vakuum ein. Man lö-  
35 ste den Rückstand in Methylenchlorid, extrahierte mit 1N Salzsäure und Wasser, trocknete und engte im Vakuum ein. Man erhielt 0,67 g (76% der Theorie) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 112-118 °C. Nach dem Verrühren mit Diethylether betrug der Schmelzpunkt 115-120 °C.

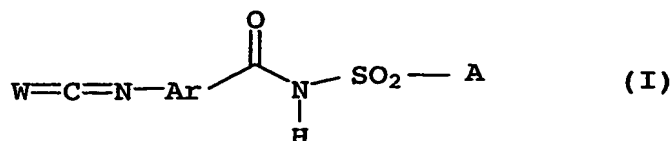
40

135/sf

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phenyliso(thio)cyanaten der  
allgemeinen Formel I,



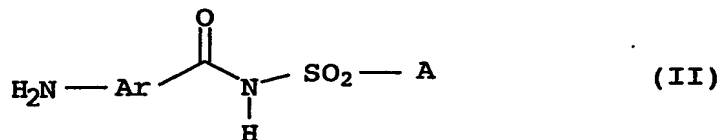
worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

W Sauerstoff oder Schwefel,

Ar Phenyl, das durch folgende Gruppen ein- oder mehrfach  
substituiert sein kann: Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halo-  
genalkyl, Cyano oder C(S)NH<sub>2</sub>,

A ein von einem primären oder sekundären Amin abgeleiteter  
Rest oder NH<sub>2</sub>,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allge-  
meinen Formel II,



worin die Variablen Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen  
aufweisen, oder deren HCl-Addukt mit Phosgen, Thiophosgen  
oder Diphosgen umgesetzt.

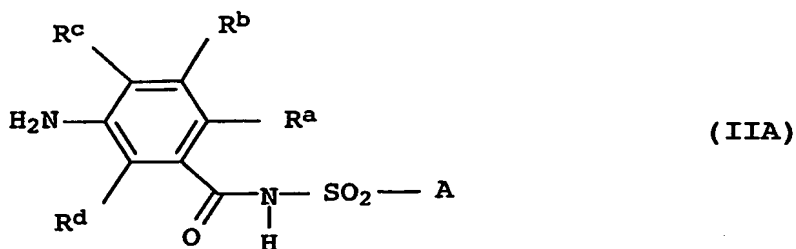
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
das HCl-Addukt der Verbindung II einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass man 0,9 bis 2 Moläquivalente Phosgen, Thiophosgen oder  
Diphosgen bezogen auf die Verbindung II einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass man die Umsetzung des Chlorwasserstoffad-  
duktes der Verbindung II in Gegenwart von Aktivkohle durch-  
führt.

## 2

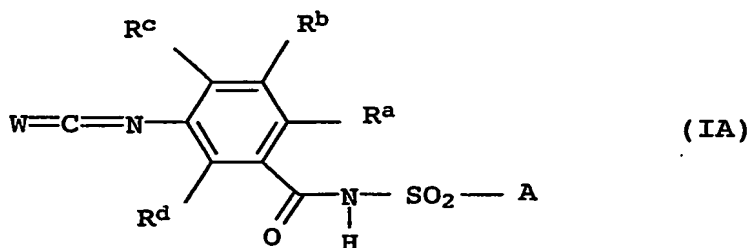
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IIA,



worin

15  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  und  $R^d$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, Cyano oder  $C(S)NH_2$  stehen und A die zuvor genannte Bedeutung aufweist,

oder deren HCl-Addukt mit Phosgen, Thiophosgen oder Diphosgen umgesetzt, wobei man eine Verbindung der Formel IA,



30 worin die Variablen  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ , A und W die zuvorgenannten Bedeutungen aufweisen, erhält.

- 35 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest A in Formel I für  $-N^1R^2$  steht, worin die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  die folgenden Bedeutungen aufweisen:

40  $R^1$  und  $R^2$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkynyl, die unsubstituiert oder durch einen der folgenden Reste substituiert sein können:  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, CN,  $NO_2$ , Formyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy carbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Dialkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein, zwei oder

45 drei unter O, S, N und einer Gruppe  $NR^6$  (worin  $R^6$  für

## 3

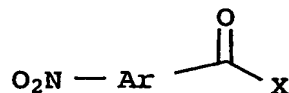
Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl steht) ausgewählten Heteroatomen, Phenyl, das seinerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl, Trifluormethylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Dialkylamino, Formyl, Nitro oder Cyano, aufweisen kann,

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Halogenalkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe NR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl steht), Phenyl oder Naphthyl, wobei C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, 3- bis 8-gliedriges Heterocyclyl, Phenyl oder Naphthyl, ihrerseits 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl, Trifluormethylsulfonyl, Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Dialkylamino, Phenoxy, Nitro oder Cyano, aufweisen können, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bilden gemeinsam einen gesättigten oder teilweise ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der seinerseits durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, substituiert sein kann, ein oder zwei Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen und/oder ein oder zwei weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, S, N und einer Gruppe NR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> die zuvor genannten Bedeutungen aufweist), als Ringglieder aufweisen kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zusätzlich die folgenden Schritte umfasst:

i) Umsetzung einer Aroylverbindung der allgemeinen Formel III,



(III)

worin die Variable Ar die zuvorgenannten Bedeutungen aufweist und X für Halogen, OH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy steht, mit einem Sulfamidsäureamid der Formel IV

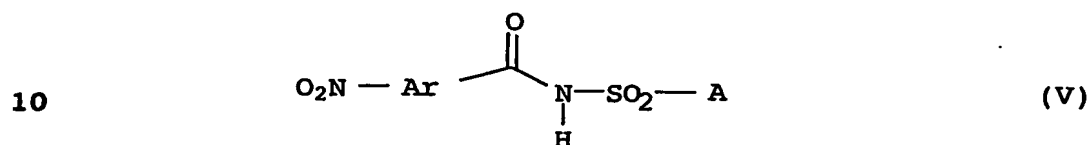


4



worin A die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und

- 5 ii) Reduktion des in Schritt i) erhaltenen N-Aroylsulfamid-säureamid der allgemeinen Formel V,



15 worin Ar und A die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, wobei man eine Verbindung der Formel II erhält.

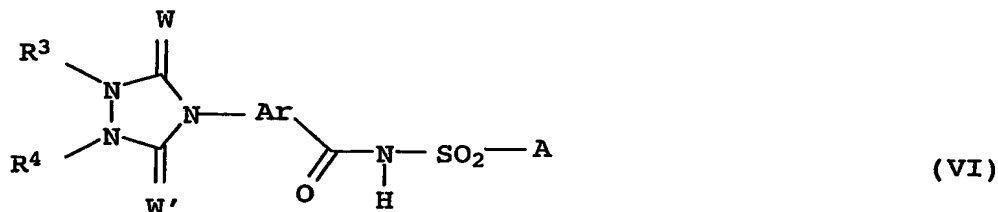
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (ii) die Reduktion in Gegenwart von Eisen und wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäure erfolgt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (ii) die Reduktion in Gegenwart von Raney-Nickel und Wasserstoff erfolgt.
- 25 10. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel I wie in Anspruch 1 definiert.
- 30 11. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel IA wie in Anspruch 5 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>a</sup> für Fluor, Chlor oder Cyano steht, R<sup>c</sup> für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht und R<sup>b</sup> und R<sup>d</sup> jeweils für Wasserstoff stehen.
- 35 12. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel IA wie in Anspruch 5 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass A für einen Rest der Formel NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> steht, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen aufweisen.
- 40 13. Phenyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel IA nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch einen Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Furyl, Thienyl, 1,3-Dioxolanyl, Phenyl, das seinerseits gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist, substituiert ist,
- 45

## 5

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Nitro oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Dialkylamino substituiert ist, Naphthyl oder Pyridyl stehen oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter N, einer Gruppe NR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) und O, als Ringglied enthalten kann, bilden und/oder durch ein, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, substituiert sein kann.

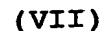
14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel VI,



worin W, Ar und A die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, W' für O oder S steht und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, Benzyl, OR<sup>5</sup> (worin R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht), C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Cyanoalkyl, stehen, oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit den Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis siebengliedrigen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff einer Gruppe NR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> die zuvor genannten Bedeutungen aufweist) oder Stickstoff unterbrochenen Heterocyclus, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, bilden,

dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) eine Verbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert, mit einem Oxidiazincarbonsäureester der Formel VII,



worin W' die zuvor genannte Bedeutung aufweist und R' für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, umgesetzt, wobei man ein Harnstoffderivat der Formel VIII erhält,



worin die Variablen  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R'$ ,  $W$ ,  $W'$ ,  $A_r$  und  $A$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, erhält und

(ii) das erhaltene Zwischenprodukt VIII cyclisiert, wobei man eine Verbindung der Formel VI erhält.

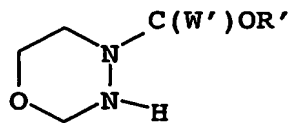
25 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (i) eingesetzte Verbindung der Formel I für eine Verbindung der Formel IA



worin die Variablen  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ , A und W die zuvorgenannten Bedeutungen aufweisen, steht.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (i) eingesetzte Verbindung VII für eine Verbindung der Formel VII' steht,

7



(VII')

5

worin  $W'$  für O oder S und  $R'$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen.

10 17. Aminobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel II wie in Anspruch 1 definiert.

18. Nitrobenzoylsulfamidsäureamide der allgemeinen Formel V wie in Anspruch 7 definiert.

15

135/sf

20

25

30

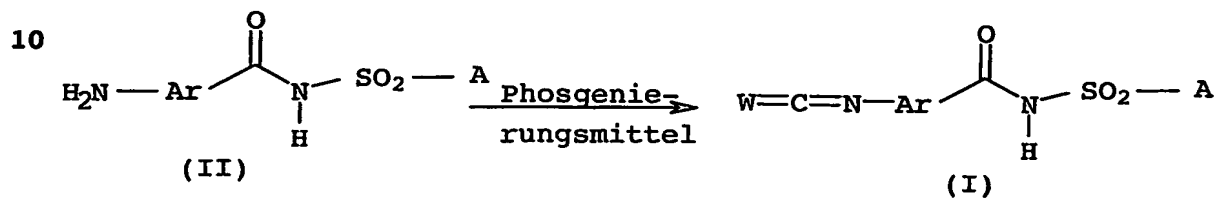
35

40

45

## Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Phenyl-  
5 iso(thio)cyanaten der allgemeinen Formel I, bei dem man eine Verbindung der allgemeinen Formel II oder deren HCl-Addukt mit einem Phosgenierungsmittel umsetzt,



15

worin W für Sauerstoff oder Schwefel steht und Ar und A die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

20

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Phenyl-  
iso(thio)cyanate zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln.

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**